

BAU EINER STOSSWELLENAPPARATUR
MIT
OPTISCHEM DETEKTIONSVERFAHREN
KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN
AM LAURYL PYRIDINIUMJODID

von
Rudolf Bauer
aus Sünching

1976 12 303

BAU EINER STOSSWELLENAPPARATUR
MIT
OPTISCHEM DETEKTIONSVERFAHREN
KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN
AM LAURYPYRIDINIUMJODID

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Rudolf Bauer
aus Sünching



Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fach-
bereichen der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 28.07.1976

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. H. Remmert

Erstberichterstatter: Professor Dr. H. Hoffmann

Zweitberichterstatter: Professor Dr. W. Jaenicke

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1971 bis Januar 1974 im Institut für Physikalische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. Hoffmann durchgeführt. Ich danke ihm für das interessante Thema, für das Interesse und die Unterstützung, die er meiner Arbeit entgegengebracht hat, und für das außerordentlich gute Arbeitsklima. Besonders danke ich ihm für die vielen anregenden Diskussionen.

Dem Institutsleiter Professor Dr. W. Jaenicke danke ich für die freundliche Aufnahme in sein Institut.

Ebenso danke ich den Herren Dr. W. Ulbricht und Dr. W. Platz, die mich bei verschiedenen Problemen berieten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Gewährung eines Stipendiums gedankt.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548424_0024

INHALTSVERZEICHNIS

I. PROBLEMSTELLUNG	1
II. BAU UND FUNKTION DES OPTISCHEN STOSSROHRES	7
II.1. Optische Stoßrohre in der Literatur	7
II.2. Das Stoßrohr	8
II.3. Die optische Meßzelle	12
II.4. Die Thermostatiereinrichtung	15
III. BAU UND FUNKTION DER OPTISCHEN DETEKTIONS-EINRICHTUNG	17
III.1. Meßeffect	17
III.2. Signal/Rauschverhältnis	18
III.3. Bandbreite	21
III.4. Störungen bei der optischen Detektion am Stoßrohr	23
III.5. Die optische Anordnung	27
III.6. Elektronische Einrichtungen	29
III.6.1. Triggerung	29
III.6.2. Signalverarbeitung	32
IV. UNTERSUCHUNG DER APPARATURDATEN	38
V. MESSUNGEN UND MESSERGEBNISSE	41
VI. CHARAKTERISTISCHE EIGENSCHAFTEN VON MIZELLEN	52
VI.1. Allgemeines	52
VI.2. Spezielle Eigenschaften von Laurylpyridiniumjodid	56
VII. ENTWICKLUNG DER THEORETISCHEN VORSTELLUNGEN ÜBER DIE KINETIK VON MIZELLENGLEICHGEWICHTEN	61
VII.1. Überblick	61
VII.2. Kinetisches Modell über die schrittweise Assoziation von Mizellen	66
VII.2.1. Allgemeines	66
VII.2.2. Konduktometrische und optische Detektion von τ_1 und τ_2 bei der Messung im Stoßrohr	67

VII.2.3. Quantitative Beschreibung des langsamen Prozesses	68
VII.2.3.1. Qualitative Ver- anschaulichung	77
VII.2.4. Quantitative Beschreibung des schnellen Prozesses	78
VII.2.4.1. Diskussion der Relaxationsgleichung für τ_1	82
VIII. ANWENDUNG DER RELAXATIONSGLEICHUNG FÜR τ_1 AUF DIE MESSERGEBNISSE	83
VIII.1. Ermittlung der Werte für k^+ und k^-	83
VIII.2. Diskussion der Geschwindigkeitskonstanten	86
VIII.3. Sonderstellung des LPJ, τ_1 betreffend	88
VIII.3.1. Einfluß der ct-Komplexbildung	88
VIII.3.2. Temperaturabhängigkeit von σ^2/n	89
VIII.3.3. Abhängigkeit der τ_1 -Werte von der Jodidkonzentration	90
IX. ZUSAMMENFASSUNG	92

LITERATURVERZEICHNIS

I. PROBLEMSTELLUNG

Die technische Weiterentwicklung der Relaxationsverfahren (1) ist darauf gerichtet, den Zeitbereich zwischen Spektroskopie (um 10^{-12} sec) und Mischungskinetik (um 10^{-3} sec) durch kombinierte Anwendung verschiedener Verfahren lückenlos zu erfassen.

Um verschiedenartige Systeme uneingeschränkt messen zu können, ist darüber hinaus die Verwendung von Druck, Temperatur und elektrischer Feldstärke als Störparameter im genannten Zeitbereich vorteilhaft, ebenso die wahlweise Ausstattung der Relaxationsapparaturen mit optischer und konduktometrischer Detektion.

Die folgende Übersicht über die gebräuchlichsten Relaxationsverfahren zeigt eine Anwendungslücke auf, die durch den Bau eines optischen Stoßrohres geschlossen wird.

Anwendungsbereiche der gebräuchlichsten Relaxationsverfahren und der dazugehörigen Detektionssysteme:

Leitfähigkeitsdetektion:

Die Leitfähigkeitsdetektion besitzt eine überaus hohe Empfindlichkeit.

Da aber nur die relative Änderung der Leitfähigkeit bestimmt werden kann, ist der Zusatz von Ladungsträgern, welche an der untersuchten Reaktion nicht teilnehmen, stets mit einem Empfindlichkeitsverlust verbunden.

Die Meßeffekte werden z.B. durch Zusatz von Fremdelektrolyt, durch Puffersysteme oder bei hohen bzw. niedrigen pH-Werten vermindert. Verschiedene Reaktionen können überhaupt nicht konduktometrisch verfolgt werden, da sie ohne Änderung der Leitfähigkeit ablaufen. Hierzu gehören Umlagerungsreaktionen

und Reaktionen zwischen ungeladenen Donator-Akzeptormolekülen.

Optische Detektion:

Die optische Detektion ist unabhängig von der Leitfähigkeit der untersuchten Lösung. Damit ist das optische Detektionsverfahren universeller anwendbar als die Leitfähigkeitsdetektion.

Dem steht als Nachteil das ungünstigere Signal/Rauschverhältnis gegenüber, welches die Empfindlichkeit der optischen Messung verringert.

Ultraschallabsorptionsmessung:

Hierbei handelt es sich um ein periodisches Verfahren, welches die mit der Konzentrationsänderung einhergehende Änderung der Schallabsorption zur Messung verwendet.

Die erfaßbaren Relaxationszeiten liegen im allgemeinen unterhalb einer Mikrosekunde.

Die Konzentration der zu untersuchenden Verbindung darf im allgemeinen nicht kleiner als 10^{-2} Mol/l sein, da sonst die Eigenabsorption des Lösungsmittels den Meßeffect überdeckt.

Drucksprung:

Die Apparaturen arbeiten im Zeitbereich zwischen 1 sec und einigen 100 μ sec; sie sind mit konduktometrischer oder optischer Detektion ausgestattet und werden nach schnellen Zeiten hin durch die ebenfalls mit einer plötzlichen Druckänderung arbeitenden Stoßwellenapparatur ergänzt.

Joule'scher Temperatursprung mit optischer Detektion:

Der T-Sprung wird durch Entladung eines Kondensators über den Widerstand der Meßlösung erzeugt.

Die Messung ist also stets an das Vorhandensein von Ladungsträgern in polaren Lösungsmitteln gebunden. Darüber hinaus hängt die Anstiegszeit des T-Sprunges vom Widerstand der Lösung ab; schnelle Relaxationszeiten können daher nur bei hohen Elektrolytkonzentrationen gemessen werden, welche im allgemeinen durch Zugabe von Leitsalz erzielt werden.

Laser-T-Sprung mit optischer oder konduktometrischer Detektion:

Ein ausreichender Temperatursprung erfordert sehr energiereiche Laserpulse, sowie einen bei der Wellenlänge des Laserlichtes absorbierenden Farbstoff in der Meßlösung. Wenn die Frequenz des Laserlichtes in der Absorptionsbande des untersuchten Stoffes enthalten ist, kann es unter Umständen aufgrund der hohen Lichtintensität zu unerwünschten photochemischen Reaktionen kommen.

Bei der optischen Detektion kann vom Laser verursachtes Streulicht zu erheblichen Störungen führen.

Stoßwellen mit konduktometrischer Detektion:

Die Stoßwellenapparatur erfaßt einen relativ großen Zeitbereich von einigen ms bis zu einer Mikrosekunde.

Sie wird im allgemeinen mit Leitfähigkeitsdetektion betrieben. Deshalb sind Messungen bei hohem Zusatz von Fremdelektrolyt sowie bei Abwesenheit von Ladungsträgern in unpolaren Lösungsmitteln ausgeschlossen.

Die Aufstellung zeigt, daß die Relaxationsverfahren eine Anwendungslücke aufweisen:

Sie besteht bei Systemen im Konzentrationsbereich unter 10^{-2} Mol/l mit Relaxationszeiten im μ sec-Bereich, wenn

a) die Reaktion ohne Änderung der Leitfähigkeit abläuft oder

- b) die Kinetik bei weitgehender Variation der Ionenstärke untersucht werden soll.

Diese Anwendungslücke sollte durch den Bau einer Stoßwellenapparatur mit optischem Detektionsverfahren geschlossen werden.

Vorteile des optischen Stoßrohres:

- a. Die Stoßwelle besitzt ein für Relaxationsmessungen nahezu ideal rechteckiges Druckprofil;
die Anstiegszeit des Druckimpulses liegt in der Größenordnung von einigen Nanosekunden, die Haltezeit hängt von den Betriebsbedingungen ab.
- b. Durch die adiabatische Kompression entsteht gleichzeitig mit dem Drucksprung ein Temperatursprung, welcher in organischen Lösungsmitteln pro 20 atm etwa 1 Grad erreicht.
Hiermit steht ein weiterer Parameter zur Verschiebung des Gleichgewichts zur Verfügung.
- c. Impulserzeugung und Detektion sind unabhängig voneinander und von der Zusammensetzung der Meßlösung, d.h. es können Reaktionen bei beliebiger Ionenstärke bzw. ohne Ladungsträger in unpolaren Lösungsmitteln über den gesamten Zeitbereich des Stoßrohres hinweg verfolgt werden.

Anwendung des optischen Stoßrohres:

Um die Vorteile des optischen Stoßrohres gegenüber den anderen Relaxationsverfahren voll auszunutzen, waren folgende Systeme zur Messung vorgesehen:

1. Umlagerungsreaktionen

Stoßrohrmessungen an CoCl_2 in Methanol (2) hatten mit Leitfähigkeitsdetektion einen Relaxationseffekt im ms-Bereich ergeben, welcher der Bildung des oktaedrisch koordinierten Komplexes zugeordnet wurde.

Da die tetraedrisch koordinierte Form des CoCl_2 eine von der oktaedrisch koordinierten Form verschiedene Absorptionsbande besitzt, sollte es mit dem optischen Stoßrohr möglich sein, abhängig von der Wellenlänge des Meßlichtes zwei Effekte aufzulösen; nämlich den bekannten Relaxationseffekt auf der oktaedrischen Bande und den durch die Koordinationsumwandlung bedingten Effekt auf der tetraedrischen Bande.

2. Reaktionen zwischen ungeladenen Molekülen in unpolaren Lösungsmitteln

Kaum untersucht ist die Kinetik von Reaktionen, die in unpolaren Lösungsmitteln zwischen ungeladenen Molekülen ablaufen. Elektronendonator- und -akzeptormoleküle (D, A) treten dabei über ihre π - bzw. σ -Elektronensysteme in Wechselwirkung, wobei DA-Molekülkomplexe von zuweilen beträchtlicher Stabilität gebildet werden (3).

Die Komplexbildung erfolgt entweder zwischen einem DA-Paar in Lösung, oder häufiger zwischen einem D(A)-Molekül und dem Lösungsmittel selbst, sofern dieses A(D)-Eigenschaften besitzt.

Derartige Komplexreaktionen sind oft anderen Reaktionen überlagert, weswegen die Kenntnis der dynamischen Parameter von Bedeutung ist.

Die Messung sollte im höheren Konzentrationsbereich mit dem Ultraschallabsorptionsverfahren, ansonsten nur mit dem optischen Stoßrohr und Laser- bzw. Mikrowellen-T-Sprungverfahren gelingen.

Die optische Detektion wird begünstigt durch eine intensive charge-transfer-Absorptionsbande, welche für DA-Komplexe charakteristisch ist.

Erste Versuche mit einer Mikrowellen-T-Sprung-Apparatur hatten ergeben, daß die DA-Komplexbildung im allgemeinen schnell verläuft (4).

Die Messungen im optischen Stoßrohr sollten zeigen, ob es unter geeigneten Bedingungen möglich ist, Relaxationseffekte aufzulösen.

3. Ionenreaktionen bei weitgehender Variation der Ionenstärke

Die Kinetik der Mizellenbildung in Tensidlösungen ist seit geraumer Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Neben einem langsamen Relaxationseffekt im ms-Bereich zeigten T-Sprungmessungen erstmalig einen schnellen Effekt im Mikrosekundenbereich (5).

Die Messungen wurden aus den bekannten Gründen bei entsprechend hoher Leitsalzkonzentration durchgeführt.

Es bestand Grund zu der Annahme, daß hierdurch die Kinetik entscheidend beeinflusst wird. Ein Hinweis darauf ist z.B. eine deutliche Erniedrigung der kritischen Mizellenbildungskonzentration bei Zugabe von Gegenionen.

Mit dem optischen Stoßrohr ist es möglich, die schnelle Relaxationszeit bei weitgehender Variation der Konzentration zugesetzter Ionen zu untersuchen.

Apparative Zielsetzung:

Die systematische Untersuchung des Tensids LPJ erfordert eine Empfindlichkeit der Apparatur von 0.5 Promille bei einer Bandbreite von 1 MHz.

Die angestrebte Zeitauflösung von 1 μ sec ist durch die Dimension des Meßlichtstrahles in der Meßzelle gegeben.

II. BAU UND FUNKTION DES OPTISCHEN STOSSROHRES

II.1. Optische Stoßrohre in der Literatur

Zu Beginn der Arbeit lagen zwei Publikationen über den Bau von optischen Stoßrohren vor (6), (7).

In beiden Fällen jedoch war die Empfindlichkeit der Apparaturen nur für Systeme mit ungewöhnlich großen Meßeffekten ausreichend.

Auf die Konstruktionsmerkmale und die technischen Daten der Apparaturen soll nachfolgend kurz eingegangen werden.

A. Optisches Stoßrohr von A. Jost (6):

Eine zwischen zwei wassergefüllten Rohren angebrachte Aluminiummembran wird durch Kompression des Wassers im Hochdruckteil auf etwa 1000 atm zum Bersten gebracht.

Die Stoßwelle läuft durch den Niederdruckteil in die optische Meßzelle.

Das Profil des Niederdruckteils besitzt aus praktischen Gründen zwei gegenüberliegende parallele Flächen.

Die Optik ist getrennt und akustisch entkoppelt vom Stoßrohr angebracht.

Als Testsystem wird Tropäolin-O verwendet, welches unter geeigneten Bedingungen Meßeffekte von mehr als 10% ergibt. Die veröffentlichten Meßkurven enthalten keine Angaben über Empfindlichkeit und Bandbreite der Messung; die Störungen machen etwa 40% des gesamten Meßeffektes aus, welcher beim Tropäolin mit 10-15% angenommen werden darf.

Die Bandbreite der Messung kann bei der dargestellten Relaxationszeit zwischen 30 und 100 kHz angenommen werden.

B. Optisches Stoßrohr von W. Kedrinsky (7):

Druckerzeugung und Detektion erfolgen ähnlich wie bei Jost. Gleichfalls fehlen Angaben über Empfindlichkeit und Band-

breite bei den gezeigten Meßkurven.

Die Qualität der Aufnahmen liegt aber deutlich unter der der oben erwähnten Oszillogramme.

II.2. Das Stoßrohr

Das Stoßrohr arbeitet nach dem Prinzip einer von G. Platz und H. Hoffmann entwickelten Apparatur (8).

Durch Bersten einer Membran wird eine Kompressionswelle erzeugt, die sich im Gasraum des Rohres zur Stoßwelle aufsteilt.

Diese trifft auf eine Flüssigkeitssäule variabler Höhe und regt dort eine Flüssigkeitsstoßwelle an.

Da die Flüssigkeitssäule lediglich durch eine dünne PVC-Membran von der Meßlösung getrennt ist, kann die Stoßwelle ungehindert in die Meßzelle einlaufen.

Die Stoßfrontdicke beträgt dort etwa 10^{-4} cm, das entspricht einer Anstiegszeit des Druckes von 10^{-9} sec.

Nach dem Durchlaufen der Meßzelle wird die Stoßwelle am schallharten Zellboden unter Druckverdoppelung als Kompressionswelle reflektiert.

Dahinter herrscht konstanter Druck, und zwar solange, bis der Verdichtungsstoß nach der Reflexion am oberen Ende der Flüssigkeitssäule als Verdünnungswelle zurückkommt und den Druck auslöscht.

So entsteht der gewünschte rechteckige Druckimpuls in der Meßzelle. Seine Dauer ist durch die Höhe l der Flüssigkeitssäule bestimmt und beträgt $t = 2 l/c$ (c =Schallgeschwindigkeit).

Der Vorgang wiederholt sich, so daß eine Folge annähernd rechteckiger Druckimpulse in der Meßzelle auftritt.

Von diesen ist aber nur der erste wegen seiner kurzen Anstiegszeit und Störungsfreiheit für das Relaxationsexperiment geeignet.

Der Zustand hinter dem reflektierten Stoß und damit die Am-

plitude des Drucksprunges sind eindeutig durch die Zustände im Hoch- und Niederdruckteil (p_2 und p_1) unmittelbar vor dem Bersten der Membran beim Berstdruck ($p_2 - p_1$) bestimmt.

Die Theorie zeigt, daß bei schwachen Stößen der Druck p_R hinter dem reflektierten Stoß wesentlich größer ist als bei starken Stößen ($p_2/p_1 \gg 1$) (8).

Danach hängt die Größe des Drucksprunges $p = 2 (p_R - p_1)$ bei gegebenem Berstdruck letztlich von der Stoßstärke p_2/p_1 und vom Anfangsdruck p_1 im Niederdruckteil ab.

Ein relativ hoher Anfangsdruck p_1 ergibt bei gegebenem Berstdruck einen schwachen Stoß, dafür aber einen großen Drucksprung. Deswegen ist es zweckmäßig, vor der einseitigen Druckbelastung der Membran das gesamte Rohr unter einen Vordruck von 10-20 atm zu setzen. Dabei lösen sich auch Gasblasen in der Meßlösung, welche die optische Detektion empfindlich stören würden.

Aufbau des Stoßrohres:

Das Stoßrohr besteht aus Hoch- und Niederdruckteil (Abb.1 / 2, 5). Beide Teile sind Stahlrohre (V2 A) mit einem Innendurchmesser von 19.50 mm.

Der Außendurchmesser des Niederdruckteils (80 mm) ist größer als der des Hochdruckteils, da ein möglichst schallharter Abschluß der Flüssigkeitssäule Voraussetzung für ein rechteckiges Druckprofil ist.

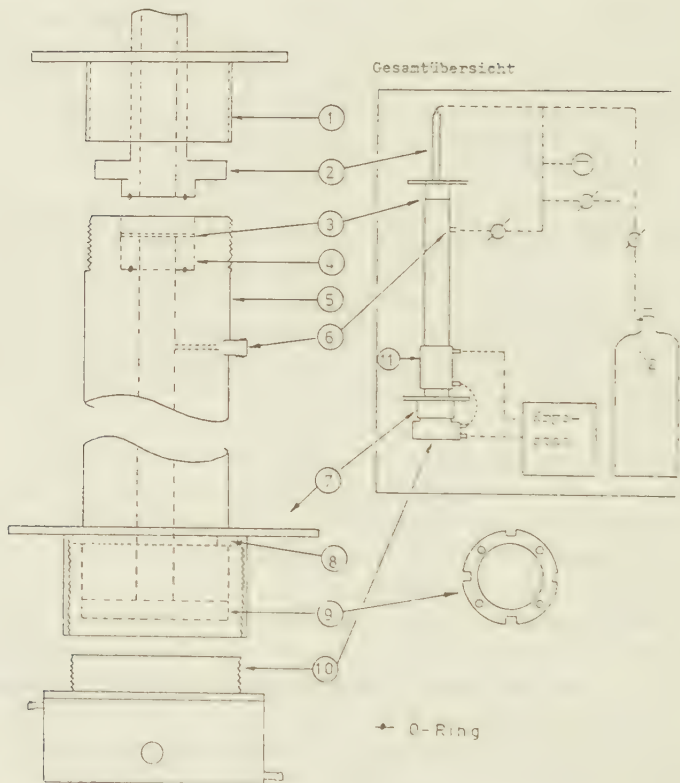
Die beiden Rohrteile können durch einen mit Hebelarmen versehenen Überwurf (1/1) druckfest verschraubt werden.

Zwischen ihnen liegt eine Berstmembran aus 0.1 mm starkem Stahlblech (1/3).

Das Membranmaterial hat den Vorteil, daß Bruchstücke nach der Messung mit einem Stabmagneten aus dem Rohr entfernt werden können.

Die Membran liegt auf einem Zwischenring (1/4), welcher bei einer Beschädigung durch die platzende Membran leicht ausge-

Abb.1: Aufbau des Stoßrohres



wechselt werden kann.

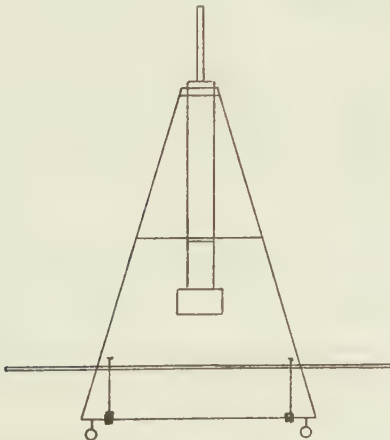
Eine druckfeste Abdichtung aller Teilstücke wird mit O-Ringen bewerkstelligt.

Da zur Erzeugung von Gasstoßwellen niedrige Berstdrücke ausreichen, erfolgt die Druckerzeugung mit einer Stickstoffbombe.

Der Anschluß erfolgt über Hochdruckschläuche (Abb.1, Gesamtübersicht).

Das 1.80 m lange Stoßrohr ist in der Mittelachse eines pyramidenförmigen Stahlgestells befestigt, welches außerdem eine 10 mm starke Pertinaxplatte trägt, auf der die optische Anordnung montiert ist (Abb. 1a).

Abb. 1a:



II.3. Die optische Meßzelle

Am unteren Rohrende befindet sich die optische Meßzelle. Der drehrunde V4 A - Zellkörper (Abb.2/6) besitzt zwei Senkbohrungen in der Rohrachse; die größere von beiden dient der Aufnahme des Rohrendes (2/1).

Auf dem Boden der kleineren Senkbohrung ist eine aus Ring und Boden bestehende Quarzzelle (2/5) mit UHU Plus befestigt.

Der Ring schließt über Zwischenstücke (2/2,3,4) bündig mit der Bohrung des Rohres ab und enthält die Meßlösung.

Die senkrechte strichpunktierte Linie (Abb.2) stellt die Rohrachse dar, in welcher die Teile 2/1 bis 2/9 der betriebsfertigen Zelle druckfest aneinandergefügt werden.

Senkrecht zur Rohrachse verläuft - ebenfalls strichpunktiert gezeichnet - eine der zwei optischen Zellachsen durch die Mitte des Quarzringes.

Der Lichtweg verläuft entlang dieser Achse durch einen Linsen- bzw. Fensterhalter (2/8) und durch einen Tubus zur Abdichtung der Zellfenster gegen die Thermostatierflüssigkeit (2/7) in den Quarzring und verläßt diesen über eine entsprechende Anordnung.

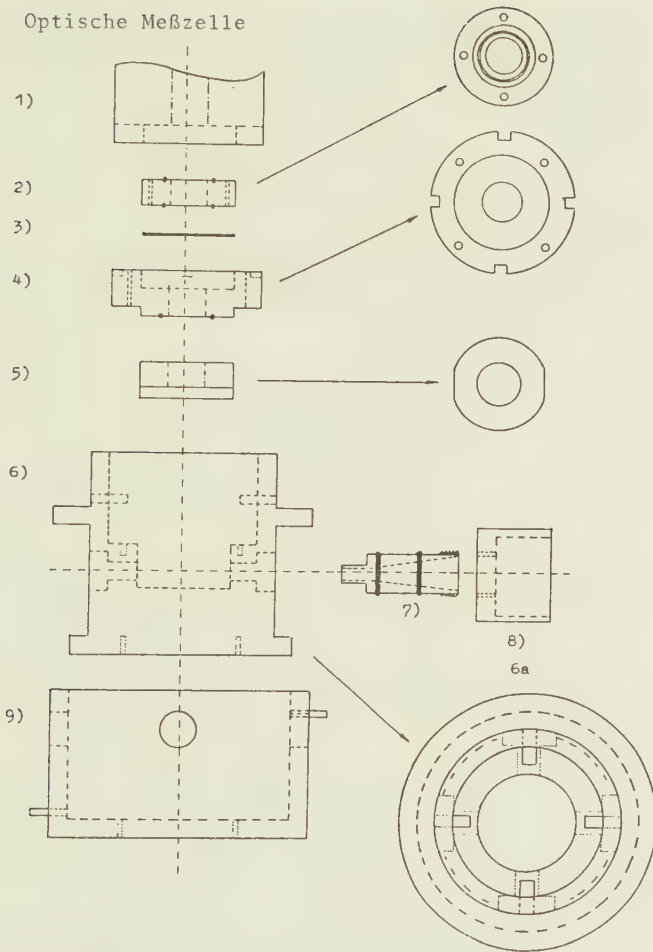
Senkrecht zu der gezeigten optischen Achse befindet sich auf gleicher Höhe ein zweiter, entsprechend konstruierter Lichtdurchlaß.

Die Quarzzelle wurde von der WESTDEUTSCHEN QUARZSCHMELZE, Geesthacht/Elbe, angefertigt. Ring und Boden sind säurefest verschmolzen (2/5).

In der allseits polierten Oberfläche sind zwei gegenüberliegende Planschliffe senkrecht zu einem Durchmesser eingelassen (2/5a) ("Planfenster").

Der Innendurchmesser des Ringes (19.50 mm) entspricht dem des Rohres.

Abb.2: Optische Meßzelle



- 1) Rohrende
- 2) Zwischenring zur Befestigung der Trennmembran
- 3) Trennmembran aus PVC
- 4) Zwischenring
- 5) Quarzzelle
- 6) Zellkörper
- 7) Tubus zur Abdichtung der Zellfenster
- 8) Fenster- oder Linsenhalter
- 9) Thermostatiermantel

Senkrecht strichpunktiert: Rohrachse
 Waagerecht strichpunktiert: Optische Achse

Beim Einkleben der Quarzzelle war darauf zu achten, daß Ringöffnung und Rohrbohrung mit einer Toleranz von 5/100 mm zur Deckung kommen.

Dies wurde mit Hilfe einer Zentriervorrichtung aus Aluminium erreicht:

Der drehrunde Alukörper paßt genau in die das Rohr aufnehmende Bohrung des Zellkörpers (2/6) und trägt den Quarzring während des Einklebens auf einem Zapfen.

Vor dem Aushärten der Klebeschicht war darauf zu achten, daß die Flächen der Planfenster senkrecht zu einer der optischen Zellachsen stehen.

Die Justierung erfolgte mit Hilfe eines in der optischen Zellachse eingerichteten Laserstrahles; die frisch geklebte Quarzzelle wurde unter Beobachtung des an den Planfenstern reflektierten Laserstrahles in der Zentriervorrichtung gedreht, bis der einfallende und der reflektierte Strahl zusammenfielen.

Je nachdem, wie die Meßzelle am Rohr montiert wird, stehen für die Messung wahlweise "Planfenster" und "Rundfenster" zur Verfügung. Abhängig vom Brechungsindex der Meßlösung ergibt sich daraus eine unterschiedliche Linsenwirkung der Quarzzelle.

Das jeweils freie Fensterpaar kann zur Beobachtung des Tyndallkegels beim Justieren des Strahlengangs verwendet werden, um eine eventuelle Niederschlagsbildung in der Meßzelle zu erkennen, welche zuweilen beim Thermostatieren oder durch mechanische Einwirkungen bei der Messung auftritt.

Weiterhin ist es möglich, Streulichtmessungen senkrecht zum Strahl des Meßlichtes durchzuführen oder einen Hilfsstrahl zur internen Triggerung einzusetzen (vgl. Seite 32).

Die wahlweise Fixierung der optischen Achse beim Befestigen der Meßzelle am Rohr geschieht mit Hilfe von vier Ausfräsungen am Rohrende (Abb.2/1), in welche vier Zapfen des Zellkörpers (Abbs.2/6,6a) genau eingepaßt werden müssen.

Die endgültige Befestigung der so fixierten Zelle erfolgt durch Verschrauben eines Überwurfes mit Anschlagring (Abb.1/7,8,10), dessen Hebelarme abgenommen werden können, falls die gesamte Thermostatiereinrichtung bei tiefen Temperaturen mit einem Isoliermantel versehen wird.

Die Vorbereitung der Meßzelle, d.h. das luftdichte, blasenfreie Abschließen der Meßlösung gegen die Flüssigkeitssäule des Rohres mit einer PVC-Membran (Abb.2/3), sollte so einfach, wie möglich durchführbar sein, wenn nötig auch unter dem Stickstoffzelt.

Hierzu dient die folgende Konstruktion:

Ein Zwischenring (Abb.2/4) mit O-Ringdichtungen ist spannungsfrei auf der eingeklebten Quarzzelle montiert.

Er besitzt eine durchgehende Bohrung vom Durchmesser des Rohres sowie eine konzentrische größere Senkbohrung.

Etwa 7 ml Meßlösung werden benötigt, um den Quarzring mit-samt der Senkbohrung zu füllen.

Nun kann eine entfettete PVC-Membran (Abb.2/3) blasenfrei untergetaucht und auf den Grund der Senkbohrung gelegt werden.

Ein weiterer Zwischenring (Abb.2/2) wird in die Senkbohrung eingelegt und festgeschraubt; er befestigt die PVC-Membran. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen.

Die betriebsfertige gefüllte Zelle kann am Rohr befestigt werden.

Das überstehende Ende des Zwischenringes (Abb.2/2) stellt über O-Ringdichtung die Verbindung zum Rohr her.

II.4. Die Thermostatiereinrichtung

Die Thermostatiereinrichtung ist so konstruiert, daß auch bei tiefen Temperaturen kein Beschlagen oder Vereisen der Zellfenster möglich ist und daß kein Temperaturgefälle in der Meßzelle auftritt.

Der Zellkörper ist von einem Thermostatiermantel aus PVC umschlossen (Abb.2/9), welcher vier Fensterbohrungen und zwei Anschlüsse für die Kühlflüssigkeit besitzt.

Der Lichtweg durch den Thermostatiermantel wird von vier Dichtungstuben (Abb.2/7) freigehalten. Diese werden durch die Öffnungen des Thermostatiermantels in die Fensterbohrungen des Zellkörpers gesteckt.

Die Abdichtung gegen die Kühlflüssigkeit erfolgt mit O-Ringen.

Auf jeden Tubus kann eine Haltevorrichtung für optische Teile aufgeschraubt werden.

Bei der Messung mit tiefen Temperaturen trägt diese eine Fensterscheibe, welche ein Beschlagen oder Vereisen der Quarzfenster verhindert. Die Fensterscheibe selbst wird durch eine seitliche Düse mit Preßluft vor dem Beschlagen geschützt.

Die Zelltemperatur wurde kurz vor jeder Messung mit einem Temperaturfühler unmittelbar über der PVC-Trennmembran der Meßzelle gemessen.

Wegen des Wärmeübergangs zwischen der Meßlösung und der darüberstehenden Rohrflüssigkeit war es nötig, auch den flüssigkeitsgefüllten Teil des Rohres zu thermostatieren. Der Thermostatiermantel des Rohres (Abb.1/Gesamtübersicht) ist mit dem der Meßzelle in Reihe geschaltet.

Das Temperaturgefälle in der Flüssigkeitssäule wurde mit dieser Anordnung bei -35°C überprüft: vom Boden der Zelle bis 20 cm über der Trennmembran betrug es weniger als 0.05 Grad/cm, d.h. die über der Membran gemessene Temperatur stimmt mit der Temperatur in der Meßzelle innerhalb der Meßgenauigkeit des zur Anzeige verwendeten Digitalvoltmeters überein.

Bei Messungen mit tiefen Temperaturen wird die gesamte Thermostatiereinrichtung von zwei ausgeschäumten Hohlkörpern aus Blech umschlossen, welche Öffnungen für den Lichtweg und für die Thermostatierschläuche besitzen. Mit dieser Einrichtung konnten Temperaturen bis -40° in der Meßzelle erreicht werden.

III. BAU UND FUNKTION DER OPTISCHEN DETEKTIONSEINRICHTUNG

III.1. Meßeﬀekt

Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz wird ein Lichtstrahl mit der Intensität I_0 beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium auf die Intensität I abgeschwächt:

$$I = I_0 \exp (-2,3 d \cdot \sum_i \epsilon_i \cdot c_i)$$

d Lichtweg

ϵ_i Extinktionskoeffizienten

c_i Konzentrationen der absorbierenden Spezies

Der Ausdruck $d \cdot \sum_i \epsilon_i c_i$ wird als optische Dichte (OD) bezeichnet.

Im linearen Bereich der Kennlinie eines Photodetektors gilt für den Photostrom i

$$i \sim I$$

Somit ergibt sich näherungsweise für die Änderung des Photostromes mit den Konzentrationen

$$\Delta i / i = -2,3 d \sum_i \epsilon_i \Delta c_i$$

d.h. die relative Änderung des Photostromes ist proportional zur absoluten Änderung der optischen Dichte.

Die Änderung der Gleichgewichtskonzentration c_i der beobachteten Spezies während des Druck- bzw. Temperatursprunges, d.h. die Relaxationsamplitude Δc_i ist ihrerseits abhängig von den Einzelkonzentrationen der Reaktionskomponenten und von der Änderung der Gleichgewichtskonstanten durch den Druck- oder Temperatursprung (9).

Bei Systemen mit kleinen Relaxationsamplituden ist es zweckmäßig, äußere Bedingungen herzustellen, unter denen der optische Meßeffect maximal wird.

Bei Transmissionsmessungen herrschen die günstigsten Meßbedingungen, wenn der Ausdruck $\Delta S / \sqrt{S}$ ein Maximum erreicht (10).

S ist die Amplitude des Totalsignals, ΔS ist ihre relaxationsbedingte Änderung.

Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ist dieses der Fall, wenn das Meßlicht durch die beobachtete Reaktionskomponente um den Faktor $e^2 = 7.4$ geschwächt wird.

Es ist vorteilhaft, die optimale optische Dichte der Meßlösung zu Beginn einer Meßreihe durch geeignete Wahl der Einwaagekonzentration, gegebenenfalls der Temperatur oder der Zusammensetzung der Lösung einzustellen und davon ausgehend die Gleichgewichtsbedingungen zu variieren.

III.2. Signal/Rauschverhältnis

Im elektronischen Teil des Detektionssystems sollen konzentrationsbedingte Änderungen der Lichtintensität in elektrische Signale umgewandelt und anderweitig bedingte Änderungen des Photostromes weitgehendst unterdrückt werden.

Die konzentrationsbedingten Änderungen des Photostromes werden im folgenden als Signal (S), alle sonstigen Änderungen ohne Information über das Zeitverhalten des Systems als Störamplituden bezeichnet.

Die Störamplituden können folgende Ursachen besitzen:

1. Langsame Schwankungen der Lichtintensität durch Brummodulation der Versorgungsspannung der Lichtquelle oder Instabilitäten des Lichtbogens;

2. Änderung der Lichtintensität durch mechanische Erschütterungen der optischen Anordnung während des Relaxations-experiments und
3. durch Ablenkung des Meßlichtstrahles beim Durchlauf der optisch dichteren Stoßfront durch die Meßzelle;
4. "Rauschen" (N, noise): Hochfrequente Schwankungen des Photostromes durch Konversionsprozesse an der Photokathode des Detektors.
Dieses sogenannte Schrotrauschen wird hervorgerufen durch Freisetzung von Elektronen in der Halbleiterschicht mit Hilfe der Lichtenergie.

Die Störungen 1-3 konnten durch besondere apparative Maßnahmen beseitigt werden, welche im nächsten Abschnitt beschrieben sind.

Das Schrotrauschen verringert die Empfindlichkeit der Apparatur bei Messungen mit hoher Bandbreite.

Seine Amplitude ist proportional zur Quadratwurzel der Übertragungsbandbreite Δf :

$$\Delta A \sim \sqrt{\Delta f}.$$

Wegen des statistischen Charakters nimmt die Rauschamplitude nur proportional zur Quadratwurzel der Lichtintensität I zu. Da die Signalamplitude aber direkt proportional zur Lichtintensität I anwächst, läßt sich das Signal/Rauschverhältnis durch eine hohe Intensität des Meßlichtes entscheidend verbessern:

$$S/N \sim \sqrt{I}.$$

Die verwendeten Lichtquellen müssen wegen des geringen Strahldurchmessers in der Meßzelle eine hohe Leuchtdichte besitzen.

Für die Messungen am Laurylpyridiniumjodid erwies sich eine Quecksilber-Hochdruckbogenlampe vom Typ HBO 100/1 (SCHOEFFEL Instrument GmbH) in mehrfacher Hinsicht als geeignet:

- a) Die intensitätsstarke Quecksilberdampf-Emissionslinie bei 313 nm fällt in die Absorptionsbande des Tensids;
- b) Der Lichtbogen nimmt bei Verwendung eines hochstabilisierten Netzgerätes der Firma Metronic (K. Lüdeke, Göttingen) eine stabile Lage ein;
- c) Bei dem geringen Elektrodenabstand von nur 0.3 mm lassen sich hohe Lichtintensitäten in einem kleinen Leuchtvolumen erzielen.

Die Messungen am System $\text{CoCl}_2/\text{Methanol}$ und an den Donator-Akzeptorkomplexen wurden mit einem He-Ne-Laser durchgeführt. Aufgrund seines geringen Strahldurchmessers (0.5 mm mit Fokussierlinse) gestattet er die Messung schneller Effekte.

Da die käuflichen Geräte der mittleren Preisklasse nicht ausreichend gegen Netzbrumm und gegen thermisch bedingte Instabilität geschützt sind, wurde eine Stromversorgung mit einer HV-Kondensatorbatterie (200 μF , 8000 V) zur Glättung der Brummodulation des Laserlichtes verwendet.

Die Erwärmung der Spiegel bewirkt (11), daß instabile Phasen, gekennzeichnet durch hochfrequente Schwankungen des Laserlichtes (bis zu 1%), mit stabilen Phasen periodisch abwechseln.

Die Spiegel wurden so justiert, daß die Dauer der stabilen Phasen ausreichte, um die vorbereitete Messung durchzuführen (~ 30 sec).

Um ein möglichst günstiges Signal/Rauschverhältnis zu erzielen, wurde bei den Messungen mit hohen Lichtintensitäten ge-

arbeitet. Dabei kam es vor, daß der zulässige Anodenstrom der Fotodiode 150 UV (Valvo) zuweilen erheblich überschritten wurde, so daß die Diode nicht mehr im linearen Bereich der Kennlinie arbeitete.

Für die Messung war dies ohne Bedeutung, da für kleine Änderungen des Photostromes stets eine lineare Beziehung zu der optischen Dichte gegeben ist.

Es wurde lediglich darauf geachtet, daß die Diode noch im Gebiet mit ausreichender Steilheit arbeitete.

Dies konnte leicht mit Hilfe einer zusätzlichen schwachen Wechselstrom-Glühlampe nachgeprüft werden:

Solange sich der brummodulierte Anteil des Photostromes noch merklich mit der Anodenspannung vergrößerte, war die Steilheit ausreichend;

der Sättigungsbereich kündigte sich durch eine Verkleinerung der Brummamplitude mit erhöhter Anodenspannung an.

Die so überlastete Diode arbeitete mehr als 50 Betriebsstunden ohne erkennbare Veränderung ihrer Eigenschaften.

III.3. Bandbreite

a. Die Grenze der zeitlichen Auflösung von Relaxationseffekten mit dem optischen Stoßrohr:

Die Laufzeit der Stoßfront durch den Meßlichtstrahl begrenzt die Zeitauflösung der Apparatur.

Da es technisch schwierig ist, mittels Bogenlampen einen Lichtstrahl ausreichender Intensität zu erzeugen, welcher auf eine Länge von 20 mm weniger als 1 mm Durchmesser besitzt, ist die Anstiegszeit der Apparatur auf 10^{-6} sec in wäßrigen Lösungen begrenzt (Schallgeschwindigkeit in Wasser: 1560 m/s).

Abbildung 13a zeigt den Grenzbereich am Beispiel eines unauflösbar schnellen Effektes (CoCl_2 in Methanol bei 650 nm):

Vor dem Plateau ist 0.8 μ sec lang ein annähernd linearer Anstieg des Photostromes zu beobachten. Er entspricht bei einer Schallgeschwindigkeit von ~ 1300 m/s in Methanol einer Ausdehnung des Laserstrahles von ~ 1 mm in der Rohrachse.

b. Die Anstiegszeitkonstante der Detektionseinrichtung:

Der Photodetektor ist als Stromquelle aufzufassen, welche einen von der Lichtintensität abhängigen Photostrom i liefert.

Die erreichbare Anstiegskonstante d eines rechteckigen Stromimpulses hängt vom Anodenwiderstand R_a und von der Summe C aller ihm parallel geschalteten Kapazitäten ab.

$$d = R_a \cdot C$$

Anstelle eines Arbeitswiderstandes wurde ein schneller, breitbandiger Operationsverstärker als Strom-Spannungswandler verwendet.

Die virtuelle Erdung am Eingang des Verstärkers verhindert ein Aufladen der Leitungskapazitäten; der Eingangswiderstand ist extrem niedrig, er beträgt einige Ohm.

Hierdurch verringert sich die elektronische Zeitkonstante erheblich unter 10^{-6} sec.

Der Gegenkopplungswiderstand Z_f bestimmt die Größe der Meßspannung $U = Z_f \cdot i$, welche über ein Koaxialkabel dem Oszillographen zugeleitet wird.

III.4. Störungen bei der optischen Detektion am Stoßrohr

Zuerst wurde eine einfache optische Einrichtung benutzt, um den Einfluß der Stoßwelle mit ihren optischen und mechanischen Begleiterscheinungen auf das Detektionssystem zu studieren.

Sie bestand aus einer Wolframlampe, Kondensor, Gittermonochromator, Fokussierlinsen und einem Photomultiplier 1 P28 D9.

Als Testsystem erwies sich CoCl_2 in Methanol als geeignet. Abhängig von der Wellenlänge des Meßlichtes traten zwei verschiedene Effekte auf.

Bei 650 nm folgte der Effekt augenblicklich der Stoßwelle (Abb.3). Er konnte eindeutig der Umlagerung des tetraedrisch koordinierten Komplexes in die oktaedrische Form zugeordnet werden.

Bei 535 nm trat ein Relaxationseffekt im ms-Bereich auf (Abb.4), welcher sich der Reaktion $\text{Co}(\text{S}_6)^{2+}/\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{S}_5)\text{Cl}^+ + \text{S}$ des oktaedrisch koordinierten Kobalts zuordnen ließ, (**S = Solvat**).

Der schnelle Effekt war eine wertvolle Hilfe, die Grenzdaten der Apparatur zu ermitteln.

Bei Messungen mit einer größeren Bandbreite erhöhten sich die Amplituden der in den Abbildungen 3 und 4 sichtbaren Störungen auf Werte bis zu einigen Prozent.

Weiter zeigte sich, daß die Anstiegszeit des Effektes nicht chemisch bedingt war.

Ursache der Störungen in Abb. 3 und 4.:

Bei der einfachen optischen Anordnung war die Meßzelle voll durchstrahlt, somit kam es zu einer Schattenbildung durch die Dichtungstuben (Abb.2/7).

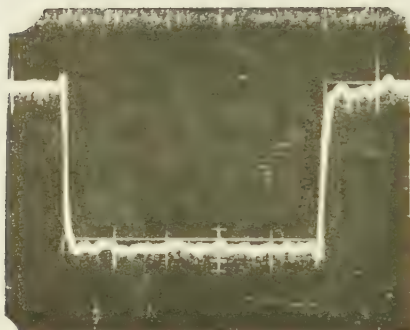


Abb.3:

0.1 m CoCl_2 in Methanol

200 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 2% /cm

Bandbreite: 30 kHz

Wellenlänge: 650 nm

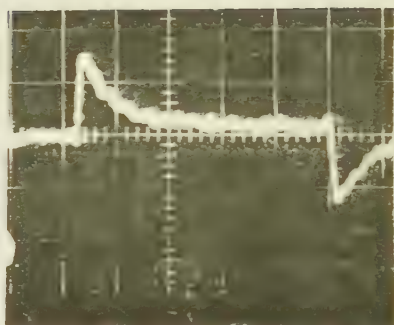


Abb.4:

0.1 m CoCl_2 in Methanol

200 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 1% /cm

Bandbreite: 30 kHz

Wellenlänge: 535 nm

Es war zu vermuten, daß Schwingungen der Meßzelle nach dem Einlaufen der Stoßwelle die Licht/Schattenverhältnisse am Auslaßfenster verändern und so die Störungen hervorrufen.

Um die angestrebte Anstiegszeit von weniger als 1 μs zu erreichen, war es notwendig, einen Lichtstrahl zu erzeugen, welcher eine Ausdehnung von weniger als 1 mm in der Rohrachse besitzt;

gleichzeitig sollte hiermit das Problem der Schattenbildung beseitigt werden, da dann die optischen Fenster eine zehnmal größere Ausdehnung als der Lichtstrahl besitzen.

Mit einem sehr langbrennweitigen Strahlengang und einer annähernd punktförmigen Lichtquelle war es möglich, ohne nennenswerte Lichtverluste (d.h. ohne Verschlechterung des Sig-

nal/Rauschverhältnisses) den Raumwinkel auf das erforderliche Maß zu verkleinern.

Lange Brennweiten haben gleichzeitig den Vorteil, daß nur noch ein geringer Teil diffusen Lichtes die letzte Fokussierlinse der optischen Anordnung erreicht.

Diffuses Licht stellt nämlich ebenfalls eine erhebliche Störungsquelle dar:

aufgrund seiner Ausdehnung über die ganze Meßzelle verschlechtert es den Anstieg des Signals und verursacht Fensterschatten, welche die beschriebenen Störungen hervorrufen.

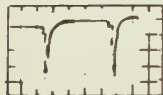
Mit der verbesserten Optik ließen sich die Störungen weitgehend beseitigen.

Dafür trat bei Verringerung des Strahldurchmessers in der Zelle ein anderer Störeffekt auf:

Innerhalb der ersten 50 μ s stieg die Detektorspannung schnell um einige Prozent an und fiel dann meist mit einer mehr oder minder gut reproduzierbaren Zeitkonstante auf den ursprünglichen Wert ab (Abb.4a).

Abb.4a:

(Gezeichnetes Oszillographenbild)



Störeffekt

He-Ne-Laser, Photodiode PIN-10
(United Detector Technology INC)

Reines Methanol

Ablenkzeit: 20 μ s/cm

Dieser Störeffekt vergrößerte sich mit abnehmendem Durchmesser des Lichtstrahles in der Meßzelle, auch dann, wenn der Strahl nach der Meßzelle wieder aufgeweitet wurde. Die eigentliche Ursache der Störung war somit in der Meßzelle selbst zu suchen.

Für den unterschiedlichen Einfluß der Stoßwelle auf einen schmalen und einen breiten Meßlichtkegel gibt es folgende Erklärung:

Die Stoßfront stellt eine Grenzfläche zweier verschieden dichter Medien dar, an welcher schräg auffallende Lichtstrahlen abgelenkt werden.

Je schmaler der Lichtkegel bei gegebener Leuchtdichte ist, desto mehr Licht wird gleichzeitig beim Durchlauf der Stoßfront abgelenkt.

Damit bewegt sich im Extremfall eines sehr dünnen Lichtstrahls der gesamte Lichtfleck auf der Photokathode, während bei gleichmäßig ausgeleuchteter Meßzelle jeweils nur ein Bruchteil des Lichtes abgelenkt wird.

Da bei der angenommenen Strahlbewegung kein Licht verloren geht, kann angenommen werden, daß hierdurch die Eigenschaft des Strahls als Informationsträger über die Absorptionsänderung in der Meßzelle nicht beeinträchtigt wird.

Daraus folgt, daß die unerwünschte Änderung des Photostromes allein durch die Bewegung des Lichtflecks auf der Diode hervorgerufen wird.

Bei allen Messungen war die Größe des Lichtflecks auf der Photokathode stets so eingestellt worden, daß ein unbeleuchteter Rand freiblieb.

Dadurch sollte verhindert werden, daß sich der Lichtfleck bei einer eventuellen Bewegung aus der lichtempfindlichen Schicht entfernt und ein Absinken des Photostroms verursacht.

Der unbeleuchtete Rand besitzt aber offensichtlich eine höhere

Lichtempfindlichkeit als die bereits beleuchtete Schicht, weshalb der Photostrom bei einer Bewegung des Lichtfleckes im Bereich der Photokathode zunächst ansteigt, um dann aufgrund der Ermüdung der Schicht mit charakteristischer Zeitkonstante wieder abzufallen.

Durch Verwendung der hochwertigen Photodiode 150 UV (Valvo), die sich durch besondere Homogenität der lichtempfindlichen Schicht auszeichnet, konnte die beschriebene Störung restlos beseitigt werden.

Damit war es möglich, Strahldurchmesser von weniger als 1 mm in der Meßzelle anzuwenden und folglich schnelle Anstiegszeiten zu messen.

III.5. Die optische Anordnung

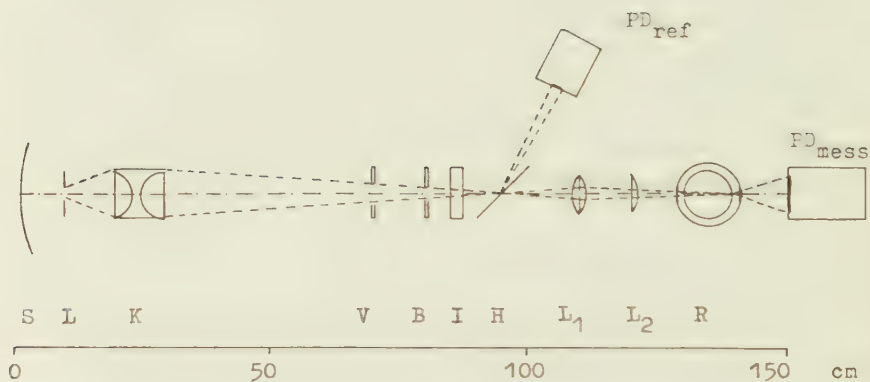
- a. Der Aufbau der Optik für Messungen mit der Bogenlampe ist aus Abb.5 ersichtlich.

Anstelle des Gittermonochromators wurden Interferenzfilter (SCHOTT, Mainz) verwendet, welche einen hohen Transmissionsgrad (10-35%) in einem besonders engen Durchlässigkeitsbereich besitzen.

Der geringe Fremdlichtanteil trägt ebenfalls zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses bei.

Aus dem Lampengehäuse LH 150 (SCHOEFFEL INSTRUMENTS GmbH, Trappenkamp) wurde der Kühlventilator entfernt, da Vibrationen bei den langen Brennweiten eine zu starke Auslenkung des Lichtstrahls verursachten. Die Kühlung erfolgte zwischen den Messungen durch seitliches Belüften. Der Parabolspiegel hinter der Bogenlampe mußte ebenfalls entfernt werden, da er eine punktförmige Abbildung der Lichtquelle verhindert und diffuses Licht in den Strahlengang einbringt.

Abb.5:



- | | |
|--------------------------|--------------------------------|
| S : Parabolspiegel | I : Interferenzfilter |
| L : H_g /Xe-Bogenlampe | H : Halbdurchlässiger Spiegel |
| V : Verschluss | L _{1,2} : Quarzlinzen |
| B : Lochblende | R : Quarzring |
| PD: Photodetektoren | |

- b. Für den Einsatz des HeNe-Lasers ist lediglich eine Linse zur Aufweitung des Strahles vor dem Fotodetektor erforderlich.

Die optischen Bauteile sind auf einer optischen Schiene in der Mitte einer Trägerplatte montiert.

Die Trägerplatte ist mit vier Stellschrauben versehen und befindet sich seitlich verschiebbar auf der Haltevorrichtung des Stoßrohres.

Damit kann die optische Achse mit der optischen Zellachse in Übereinstimmung gebracht werden.

Die akkustische Koppelung zwischen dem Stoßrohr und der Optik ist verhältnismäßig lose, deshalb werden nur langsame Rohrschwingungen merklich auf die Optik übertragen. Die schnellen Stoßrohrmessungen werden dadurch nicht beeinträchtigt.

Durch einen Vergleich wurde festgestellt, daß eine getrennte Anbringung der Optik bei Messungen im Zeitbereich bis 0.5 ms keine erkennbaren Vorteile gegenüber der verwendeten Anordnung bringt.

III.6. Elektronische Einrichtungen

III.6.1. Triggerung

A. Externe Triggerung:

Bis zu einer Zeitablenkung von 20 μ sec/cm gelingt die externe Triggerung mit Hilfe eines Bariumtitanatkristalls, welcher mit UHU Plus am Rohr befestigt ist und beim Platzen der Berstmembran ein Signal an den "single sweep"-Triggerverstärker abgibt (Schaltbild Abb.6).

Nach einer berechenbaren Verzögerungszeit (Laufzeit der Stoßwelle vom Triggerkristall bis zur Meßzelle) wird der Oszillograph getriggert.

Unterhalb von 20 μ sec wird die externe Triggerung problematisch, da die Laufzeit der Stoßwelle in diesem Zeitbereich nicht mehr genau reproduzierbar ist.

B. Interne Triggerung:

Die interne Triggerung bei schneller Zeitablenkung wird durch den Anstieg des Meßeffektes beim ersten Durchlauf der Stoßfront durch den Meßlichtstrahl ausgelöst (vgl. Abb. 12, 13).

Um ein vorzeitiges Auslösen des Triggers durch Schwankungen des Meßlichtes oder Erschütterungen der Optik zu verhindern, wird das Signal unmittelbar nach dem Strom/Spannungswandler (Abb. 7/1,1) hochohmig vom Meßsignal abgezweigt und getrennt von diesem elektronisch verarbeitet.

Ein aktives Filter begrenzt die Bandbreite zwischen 2 kHz und 30 kHz.

a) Durch den Hochpaß werden langsame Schwankungen im Triggersignal vollständig unterdrückt.

b) Zeitweilig laufen an der Photokathode schnelle Konversionsprozesse ab, deren Amplitude weit über der mittleren Amplitude des Schrotrauschens liegt.

Hierdurch wird bei der internen Triggerung mit kleineren Meßeffekten der Trigger ungewollt ausgelöst.

Um dies zu verhindern, wird das Signal über ein Tiefpaßfilter geleitet, welches bei 30 kHz begrenzt.

Durch das Filter wird die Amplitude der schnellen konversionsbedingten Schwankungen des Photostromes stärker verringert als die Amplitude des Triggersignals.

Letztere wird dadurch verringert, daß das Signal aufgrund der verlängerten Anstiegszeit seine Endamplitude im Zeitintervall des 1. Plateaus (Abb. 12, 13) nicht mehr ganz erreicht.

Abb. 6:

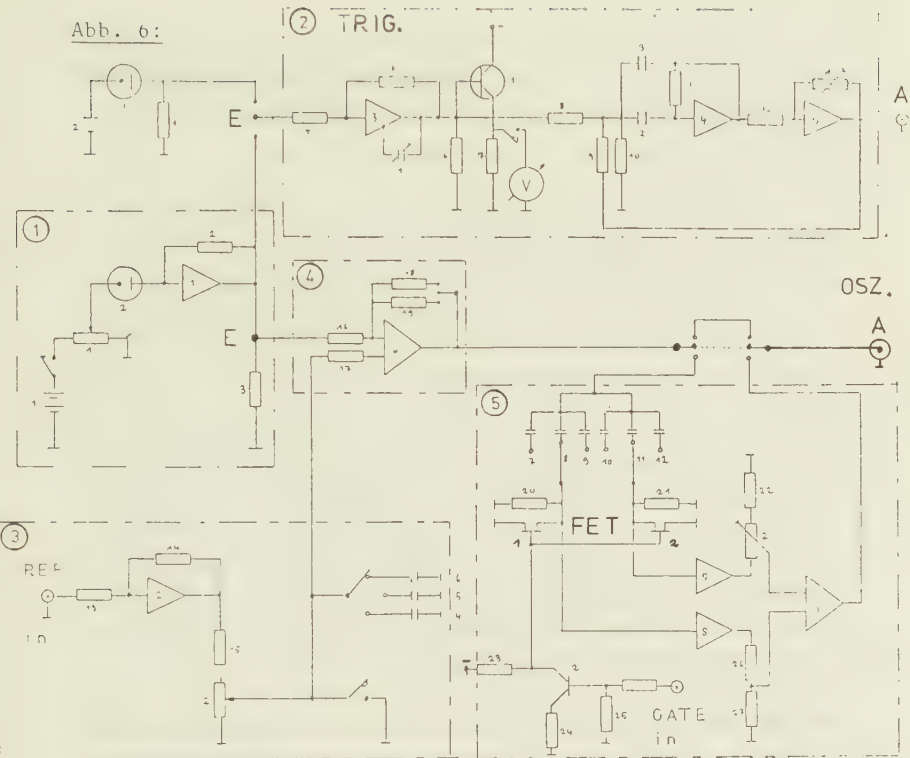
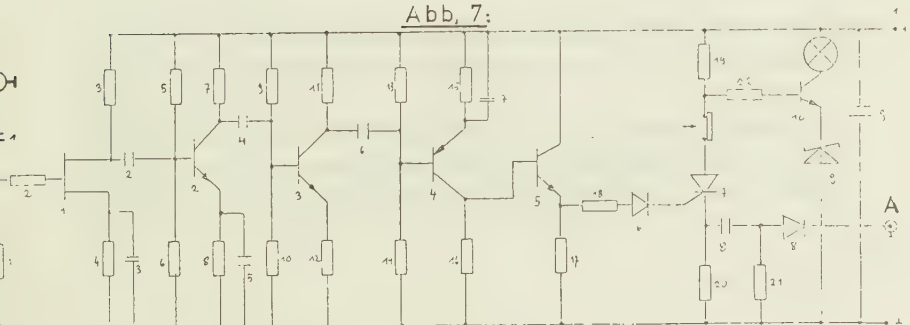


Abb. 7:



Da die Zeitdauer des 1. Plateaus mit 1-2,usec lang ist gegen die Zeitdauer der Konversionsschwankungen, ergibt sich eine Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses durch das Filter.

Die Plateaulänge des Triggersignals ist gegeben durch die Laufzeit der Stoßwelle vom Meßlichtstrahl zum Zellboden und zurück. Je höher der Lichtstrahl über dem Zellboden liegt, desto stärker läßt sich die Bandbreite nach oben begrenzen, d.h. desto sicherer wird die Triggerung.

Daneben kann die interne Triggerung besonders einfach und zuverlässig mit Hilfe eines Laserstrahls durchgeführt werden, welcher senkrecht zum Meßlichtstrahl durch die Meßzelle auf einen zweiten Detektor gelangt.

Hierbei wird der Effekt ausgenutzt, welcher auf S. 25 als Störeffekt beschrieben wird, nämlich die Ablenkung des Strahles beim Durchlauf der Stoßfront und die damit verbundene große Änderung des Photostromes einfacher Dioden zwischen 1. und 2. Impulsanstieg (vgl. Abb.4a).

Das Voltmeter V (Abb.7/2) zeigt - ohne den Meßkreis zu belasten - ständig den Totalwert des Photostromes an. Es dient der Berechnung des prozentualen Meßeffekts und der Warnung vor einer übermäßigen Überlastung der Diode.

III.6.2. Signalverarbeitung

Das Meßsignal kann bei ausreichender Qualität unmittelbar vom Ausgang des Strom-Spannungswandlers abgenommen werden.

Andernfalls stehen verschiedene elektronische Einrichtungen zur Verfügung, mit welchen folgende Störungen ohne Verfälschung der Relaxationseffekte unterdrückt werden können:

1. Intensitätsschwankungen des Meßlichts

Bei langsamen Relaxationseffekten ($\tau = 50 \mu\text{sec}$ bis 0.5 ms), welche keine untere Begrenzung der Bandbreite erlauben, machen sich langsame Schwankungen des Photostromes als Störung im Signal bemerkbar.

Hier kann zur Abhilfe die Referenzoptik eingesetzt werden; ein Teil des Meßlichts wird dabei vor der Meßzelle mit einer schräggestellten Glasplatte ausgeblendet, einem zweiten Detektor zugeführt, elektronisch integriert (Rauschbegrenzung) und zusammen mit dem eigentlichen Meßsignal den beiden Eingängen eines Differenzverstärkers eingespeist (Abb.6/4,6).

Schwankungen des Photostromes, welche durch Intensitätsschwankungen des Meßlichts verursacht sind, können durch Angleichung der Amplituden mit Potentiometer (3,2) aus dem Signal herausgeregelt werden.

2. Positionsänderungen des Oszillographenstrahls

Bei der Darstellung schneller Relaxationszeiten ($\tau = 1-100 \mu\text{sec}$) wirken sich langsame Störungen nicht auf die Form des Meßsignals aus, sondern lediglich auf die Position des Oszillographenstrahls, d.h. auf die Amplitude der Störspannung im Moment der Triggerung.

Deswegen wäre es bei empfindlichen Messungen oft schwierig, die Meßkurve auf dem Oszillographenschirm anzutreffen oder vollständig abzubilden.

Mit einer speziellen Schaltung wird gewährleistet, daß das Signal trotz langsamer Störamplituden stets bei der eingestellten "Position" beginnt:

Die beiden Feldeffekttransistoren (Abb.6/5,1,2) halten das Signal vor der Triggerung auf ac gnd (Widerstand gegen Null). Sobald der Trigger auslöst, sperrt der GATE-Impuls des Oszillographen die Transistoren (Widerstand $> 20 \text{ M } \Omega$), sie wer-

den dadurch wirkungslos.

Der Oszillographenstrahl (ac) läuft also stets bei der eingestellten Position los, unabhängig vom Momentanwert der Störspannung.

3. Langsame Störamplituden

Mit einer Filterkombination ist es möglich, Störamplituden, welche langsamer als die zu messende Relaxationszeit sind, aus dem Meßsignal zu entfernen(12)

Die Anordnung besitzt eine erheblich bessere Filterwirkung als ein herkömmliches Hochpaßfilter und ist speziell für die störungsfreie, unverfälschte Darstellung von Relaxationseffekten geeignet.

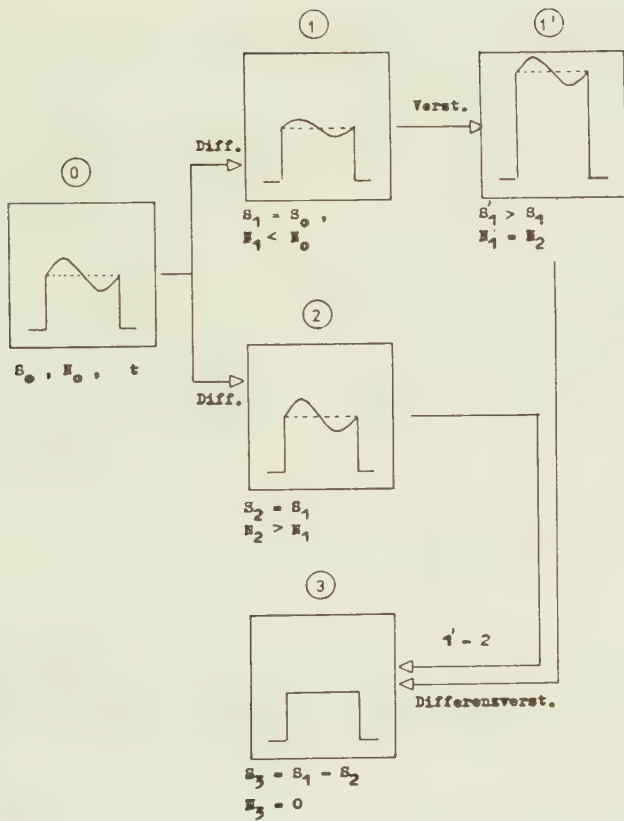
Die in Abb.7/5 gezeigte Schaltung arbeitet nach folgendem Prinzip, welches am Beispiel der Übertragung eines Rechteckimpulses mit der Amplitude S_0 der Zeitdauer Δt und der überlagerten Störamplitude N_0 erläutert werden soll. Die Ausführungen gelten sinngemäß für die Übertragung eines Relaxationseffektes, welcher im Zeitbereich Δt seine Endamplitude erreicht.

Das Signal wird in zwei Kanäle (1 und 2) aufgespalten und gelangt dort über je ein Differenzierglied mit einstellbarer Zeitkonstante.

Die Zeitkonstante im Kanal 1 wird so gewählt, daß die entstehende Plateauabschrägung des Rechtecks im Rahmen der geforderten Meßgenauigkeit bleibt (über die Einstellung der Zeitkonstante bei der Übertragung von Relaxationseffekten s.u.).

Anstiegszeit und Anfangsamplitude S_0 des Signals bleiben dabei unverändert ($S_1 = S_0$), die langsamen Störamplituden dagegen werden entsprechend verkleinert ($N_1 < N_0$) (vgl. Abb. 7a).

Abb. 7a:



Die Differenzierung des Signals im Kanal 2 erfolgt weniger stark, d.h. bei gleicher Signalamplitude ($S_2 = S_1$) ist die Amplitude der langsamen Störung größer als in Kanal 1 ($N_2 > N_1$).

Signal 1 wird nun soweit verstärkt (S'_1, N'_1), bis die Störampplituden N'_1 und N_2 gleich sind.

Dabei wird $S'_1 > S_2$.

Die elektronisch gebildete Differenz beider Signale ergibt ein Signal $S_3 = S'_1 - S_2$, aus welchem die Störampplitude vollständig beseitigt ist.

Das Signal S_3 ist stets dann störungsfrei, wenn $N_2 > N_1$ und $N'_1 = N_2$; seine Amplitude nimmt aber in dem Maße ab, wie sich die Differenz $N_2 - N_1$ verringert.

Da die Zeitkonstante im Kanal 1 durch die zu übertragende Relaxationszeit begrenzt ist, ist die Differenz $N_2 - N_1$ und damit die Signalamplitude S_3 nur dann groß, wenn die Störung langsam gegenüber der Relaxationszeit ist.

Der Unterschied zwischen einem normalen Hochpaßfilter und dem beschriebenen Filter ist also folgender:

Dort, wo ein normales Hochpaßfilter lediglich eine gewisse Verbesserung des Signal/Störverhältnisses bringt, kann bei der Differenzmethode die Störung aus dem Signal eliminiert werden, jedoch auf Kosten der Signalamplitude S_3 , welche um so stärker vermindert wird, je näher die Frequenzen des Meßsignals und des Störsignals beisammen liegen.

Einstellung des Filters:

- a) Für die Übertragung einer bestimmten Relaxationszeit wird die Zeitkonstante 1 mit Hilfe eines Rechteckgenerators eingestellt;
die Dachabschrägung des Rechtecks im Zeitintervall $t \approx 3$ soll noch im Rahmen der geforderten Meßgenauig-

keit liegen.

- b) Die Zeitkonstante 2 ist wählbar.
- c) Die zu einem bestimmten Verhältnis der beiden Zeitkonstanten gehörige optimale Verstärkung in Kanal 1 kann z.B. mit Hilfe eines Sinussignals ermittelt werden, welches etwa die Frequenz der auftretenden Störspannung besitzt.

Die richtige Verstärkung ist dann eingestellt, wenn das Prüfsignal verschwindet.

Die Verwendung des Filters richtet sich nach der zu messenden Relaxationszeit:

- a) Bei langsamen Effekten und bei DC-Betrieb dient die Schaltung vorwiegend der Ausschaltung von Drifterscheinungen des Lichtbogens und von Störungen, welche durch langsame mechanische Schwingungen der Optik hervorgerufen werden.
- b) Bei schnelleren Meßeffekten können schnellere Störungen verschiedener Ursache beseitigt werden, wie sie z.B. durch Instabilität des Lichtbogens oder durch Brummodulation des Meßlichts hervorgerufen werden.

Die Messungen am System LPJ wurden ohne Verwendung der signalverarbeitenden Elektronik durchgeführt.

IV. UNTERSUCHUNG DER APPARATURDATEN

Der physikalische Effekt der Apparatur wurde durch folgende Meßreihen dargestellt:

1. Reines Wasser

Abb.8:

Empfindlichkeit: 1‰/cm

Bandbreite: 100 kHz

Ablenkzeit: 100 µsec/cm

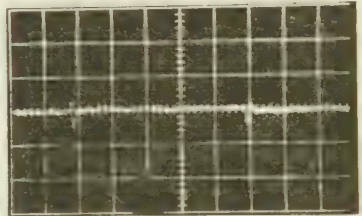
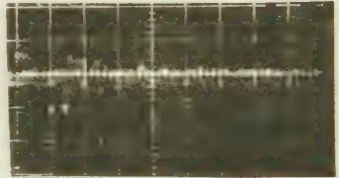


Abb.9:

Empfindlichkeit: 0.6 ‰/cm

Bandbreite: 1 MHz

Ablenkzeit: 200 µsec/cm



Lediglich am Anfang und am Ende der Impulse treten kurzzeitig Störungen von 0.4 ‰ auf.

2. Angefärbtes Wasser

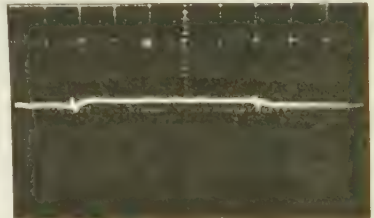
(Chromatzusatz)

Abb.10:

Empfindlichkeit: 1 ‰/cm

Bandbreite: 100 kHz

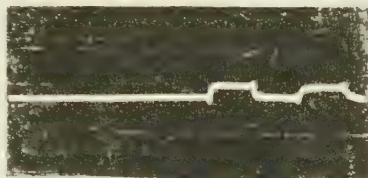
Ablenkzeit: 50 µsec/cm



Deutlich sichtbar ist der durch Kompression des Wassers hervorgerufene Effekt von 0.4 ‰.

3. Den gleichen Effekt im kompressibleren Lösungsmittel Methanol zeigt Abb.11:

Empfindlichkeit: 1 %/cm
Bandbreite: 100 kHz
Ablenkzeit: 0.5 ms/cm

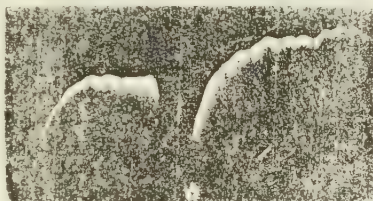


4. Der Anstieg des schnellen Effektes von CoCl_2 in Methanol ist in Abb.12 dargestellt.

Abb.12:

He-Ne-Laser

Empfindlichkeit: 5 %/cm
Bandbreite: 300 kHz
Ablenkzeit: 1, $\mu\text{s}/\text{cm}$



Der 1. Anstieg entspricht dem Druckanstieg hinter der einlaufenden Stoßwelle.

Die Plateaulänge des 1. Impulses ist durch die Laufzeit der Stoßwelle vom Lichtstrahl zum Zellboden und zurück gegeben.

Der 2. Impuls läßt den Durchlauf der unter Druckverdop-
pelung reflektierten Kompressionswelle erkennen.

Das Abwandern des Oszillographenstrahles zwischen bei-
den Impulsen ist auf die Ablenkung des Meßlichtes an
der durchlaufenden Stoßfront zurückzuführen.

Mit der verbesserten Optik konnte auch diese Störung besei-
tigt werden (Abb.13).

Die Anstiegszeit von etwa 1.5 μs (Abb.13a) ist durch den
Durchmesser des Lichtstrahles und durch die Zeitkonstante
der Elektronik bedingt.

Abb. 13:

1. $\mu\text{sec}/\text{cm}$
 1 MHz
 1.8 % / cm

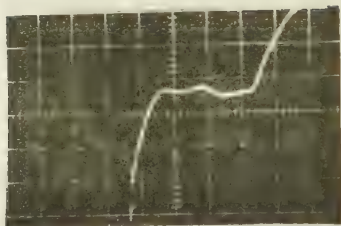
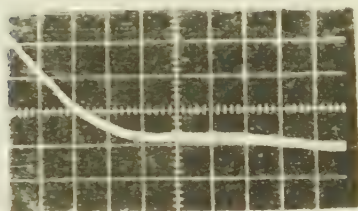


Abb. 13a:

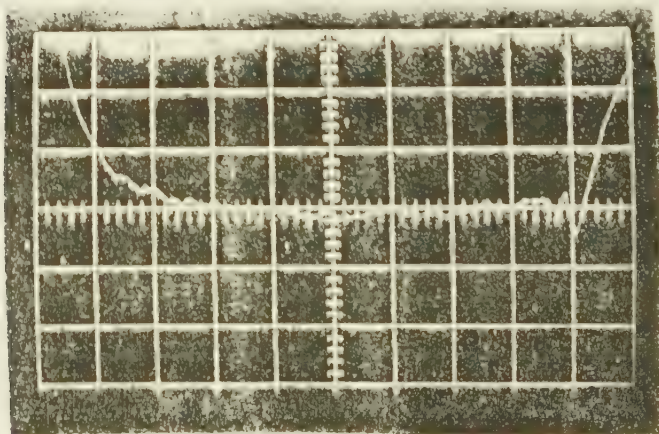
Anstieg des 1. Impulses
 0.2 $\mu\text{sec} / \text{cm}$
 300 kHz



Die Apparatur ist geeignet, Meßeffekte $> 0.5\%$ bei Anstiegszeiten $> 1.5 \mu\text{sec}$ aufzulösen und entspricht somit den gestellten Anforderungen.

Ein gemessener Relaxationseffekt ist in Abb. 14 dargestellt:

Abb. 14:



Laurylpyridiniumjodid in Wasser

$c = 10^{-3} \text{ Mol/l}$ $\nu = 100 \text{ cm}^{-1}$ $t = 0.5 \text{ cm}$ $t = -7.6^\circ\text{C}$

V. MESSUNGEN UND MESSERGEBNISSE

A. Laurylpyridiniumjodid

Mit dem optischen Stoßrohr ließen sich zwei Relaxationseffekte beobachten, welche im Zeitbereich um etwa zwei Größenordnungen getrennt waren.

Die langsame Zeit τ_2 kann in den Bereich des Stoßrohres gerückt werden, wenn der Niederdruckteil vollständig mit Wasser gefüllt ist und dadurch der Druckimpuls eine Dauer von etwa 2 ms erreicht:

1. Darstellung der langsamen Relaxationszeit im optischen Stoßrohr (vgl. Abb. 14a)

$$(c_o(\text{LPJ}) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}, c_o(\text{KJ}) = 4.6 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}, t=21.35^\circ)$$

Unter den genannten Bedingungen zeigte sich der schnelle Effekt, gefolgt von einer langsamen Relaxationszeit von etwa 200 μsec .

Wegen der kleinen Amplitude war die Meßgenauigkeit gering, aber im Rahmen dieser Meßgenauigkeit stimmte die Relaxationszeit mit der langsamen Relaxationszeit τ_2 aus Temperatur- und Drucksprungmessungen (13,14) überein. Der langsame Effekt wurde hier nicht weiter untersucht.

Die schnelle Relaxationszeit liegt im gut meßbaren Zeitbereich des Stoßrohres.

τ_1 wurde unter den folgenden Bedingungen untersucht:

2. LPJ in Wasser ohne Zusätze

- 2.1. Die Abhängigkeit der Relaxationszeit τ_1 von der Totalkonzentration $c_o(\text{LPJ})$ ist in Abb.15 und Tab.I für drei

Temperaturen wiedergegeben.

Bemerkenswert am Verlauf der Kurven ist die konkave Krümmung sowie der endliche Wert der Relaxationszeiten an der der jeweiligen Temperatur entsprechenden cmc (τ_{cmc}).

- 2.2. Die Temperaturabhängigkeit der cmc (LPJ) ist in Abb.16 und Tab. II wiedergegeben.

Sie wurde durch Leitfähigkeitsmessungen (15) und photometrisch (16) ermittelt.

- 2.3. Die Temperaturabhängigkeit von τ_1 ist für 5 verschiedene Konzentrationen in Abb.17 und Tab.III wiedergegeben.

Die lineare Beziehung zwischen $\log \tau_1$ und $1/T$ ermöglicht die Extrapolation der Relaxationszeiten für bestimmte Vergleichstemperaturen.

3. Zusatz von KJ

- 3.1. Abb.18 zeigt die Abhängigkeit der reziproken Relaxationszeit von der Tensidkonzentration bei 21.5° für verschiedene Gesamt-Jodidkonzentrationen $\sum (LPJ + KJ)$.

Die Auftragung wurde unmittelbar aus den gemessenen Werten erstellt (Tab.IV).

- 3.2. Da es zweckmäßiger ist, anstelle der Gesamt-Jodidkonzentration die Konzentration zugesetzten Jodids ($c_{KJ \text{ add}}$) als Parameter zu verwenden, wurde eine Umwandlung der Parameter $\sum (LPJ + KJ)$ in $c_{KJ \text{ add}}$ graphisch aus der Auftragung Abb.19 vorgenommen. Die extrapolierten Werte sind in Tab.V zusammengestellt.

- 3.3. Die Abhängigkeit der reziproken Relaxationszeit von der Tensidkonzentration bei 21.5° ist in Abb.20 und

Tab.V für verschiedene Konzentrationen zugesetzten Jodids wiedergegeben.

Ergebnis:

Mit steigender Jodidkonzentration wird bei gegebener Tensidkonzentration die Relaxationszeit schneller;

die Zeiten an der durch die jeweilige Jodidkonzentration gegebenen cmc weisen endliche Werte auf;

τ_{cmc} vergrößert sich rasch mit steigendem Zusatz und strebt bei höheren Jodidkonzentrationen einem konstanten Wert zu.

Die konkave Krümmung der Kurven $1/\tau = f(c_o)$ bleibt auch bei hohen Ionenstärken erhalten.

3.4. Abgeleitete Auftragungen sind in Kapitel VIII zusammengestellt.

4. Die Relaxationszeiten waren unabhängig von der Amplitude des Drucksprungs und von der Frequenz des Meßlichtes.
5. In unmittelbarer Nähe der cmc gingen die Relaxationsamplituden zurück; unterhalb der cmc lagen sie unter der Erfassungsgrenze der Apparatur.

B. Messungen an Donator-Akzeptor-Molekülverbindungen

Die Messungen wurden vorwiegend an den Systemen Pyridin/Jod und Hexamethylbenzol/Tetracyanäthylen in unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Meßeffekte der charge-transfer-Komplexbildung zwischen den genannten ungeladenen Molekülen betrugen bis zu 15 Prozent.

Im meßbaren Zeitbereich des Stoßrohres konnten jedoch keine Relaxationszeiten aufgelöst werden.

Ergebnis:

Die ct-Komplexbildung ist von großen optischen Meßeffecten begleitet, die Relaxationszeiten liegen erwartungsgemäß deutlich unter einer Mikrosekunde (vgl. Seite 6).

C. Messungen am Kobaltchlorid in Methanol

Über die Meßergebnisse bei 535 und 650 nm wurde bereits auf den Seiten 5 und 23 berichtet.

Der schnelle Effekt konnte auch bei tiefen Temperaturen nicht aufgelöst werden.

Die Messungen wurden bis -30° und Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l durchgeführt.

Da bei Erniedrigung der Temperatur das Gleichgewicht auf die Seite des oktaedrisch koordinierten Kobalts verschoben wird, erfolgten die Tieftemperaturmessungen in einem Gemisch von Methanol und Aceton; letzteres begünstigt die tetraedrisch koordinierte Form.

Abb.14a:

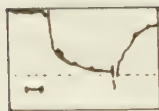
Darstellung beider Relaxationszeiten



$3 \cdot 10^{-3}$ m LPJ

$4.7 \cdot 10^{-2}$ m KJ

50 μ s/cm



$4 \cdot 10^{-3}$ m LPJ

$6 \cdot 10^{-2}$ m KJ

100 μ s/cm

Abb. 15

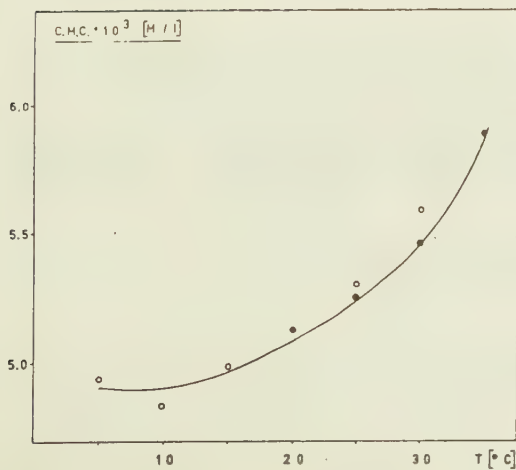
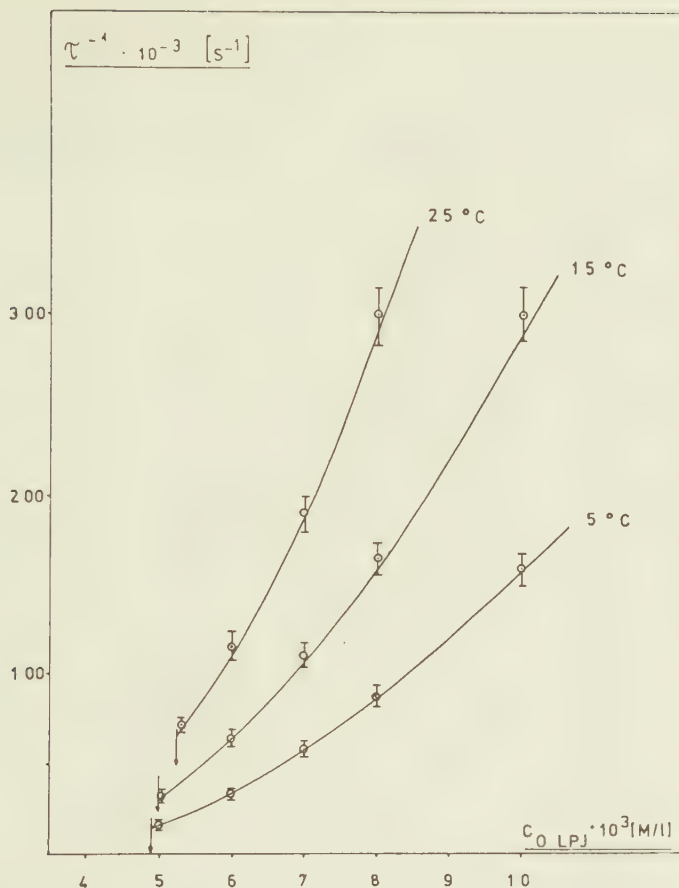


Abb. 16:

Die Abhängigkeit der cmc von der Temperatur

○ (17)

● (18)

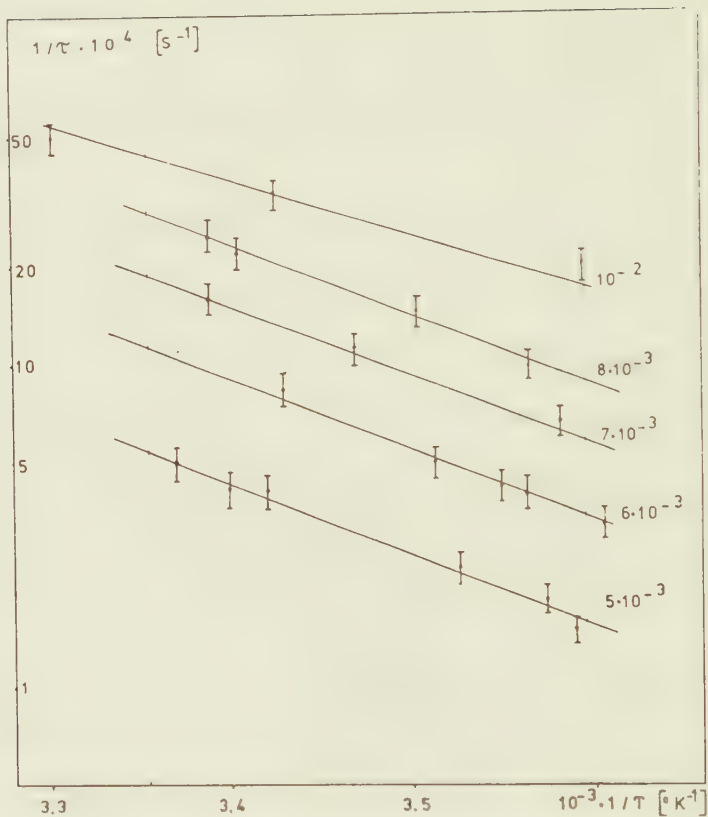


Abb. 17: Die reziproke Relaxationszeit als Funktion der Temperatur bei 5 verschiedenen LPJ-Einwaagekonzentrationen (in Mol/l).

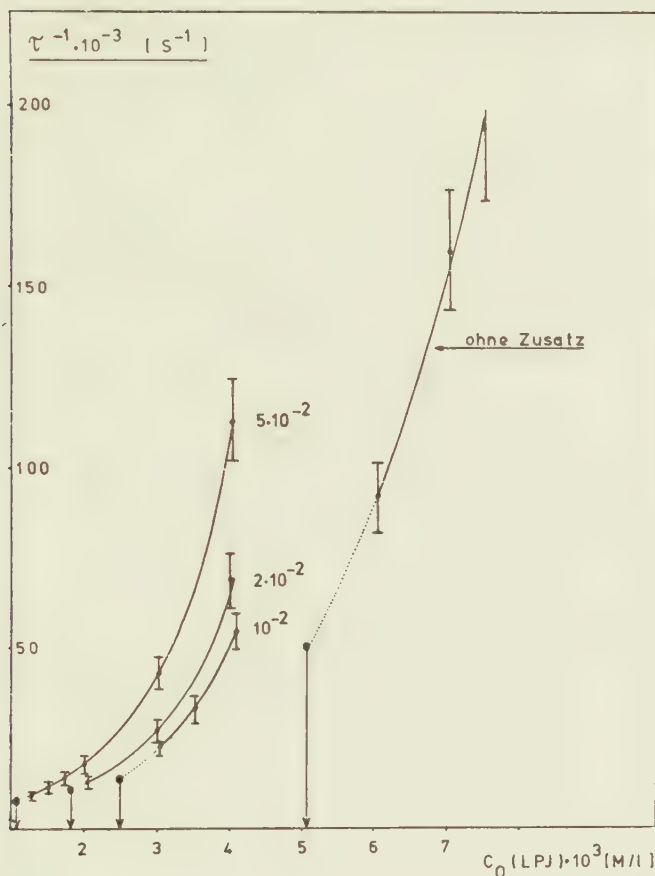


Abb.18: Die reziproke Relaxationszeit von LPJ als Funktion der LPJ-Einwaagekonzentration bei verschiedenen Gesamt-Jodidkonzentrationen $\Sigma (\text{LPJ} + \text{KJ})$ in Mol/l
Temperatur: 21.5°C

Im punktiert gezeichneten Abschnitt sind die Kurven auf den Wert $\text{cmc}(c_{\text{KJ}}, t)$ extrapoliert, welcher jeweils

durch einen Pfeil gekennzeichnet ist.

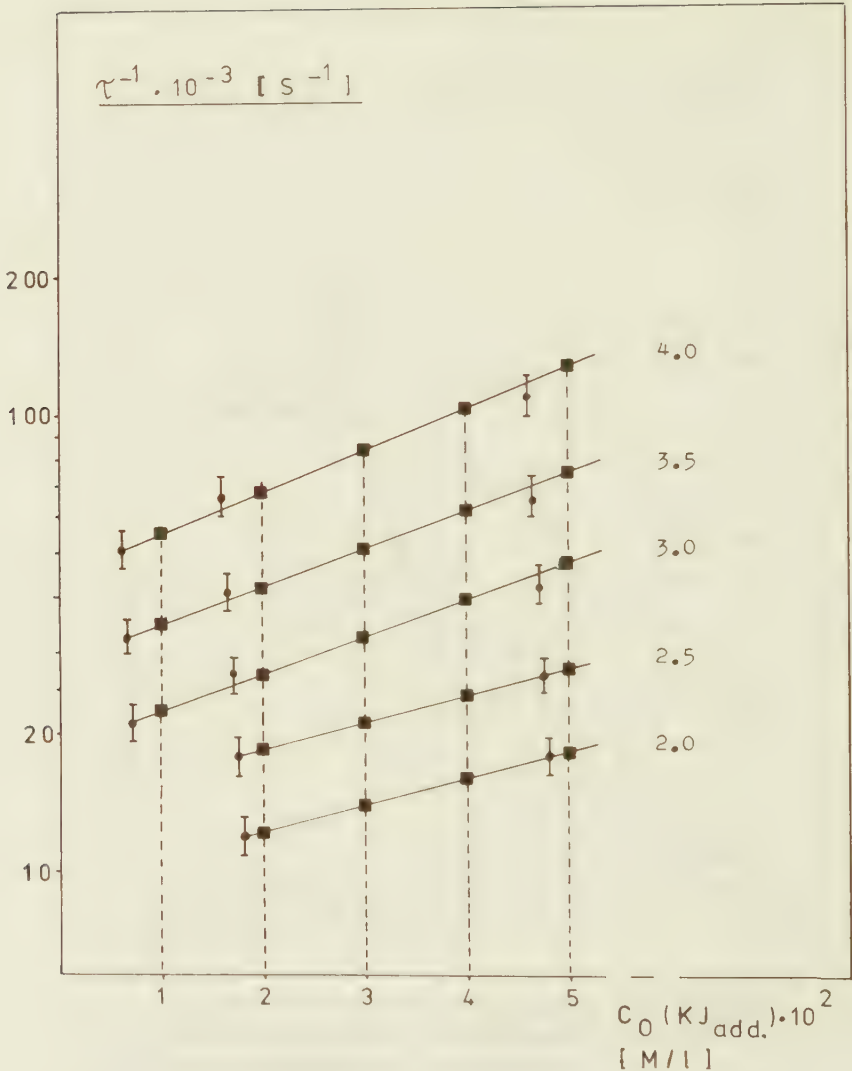


Abb.19: Die reziproke Relaxationszeit von LPJ als Funktion der Konzentration Zugesezten Jodids $c_0(\text{KJ}_{\text{add.}})$; bei verschiedenen LPJ-Einwaagekonzentrationen $c_0(\text{LPJ})$ Temperatur: 21.5°C .

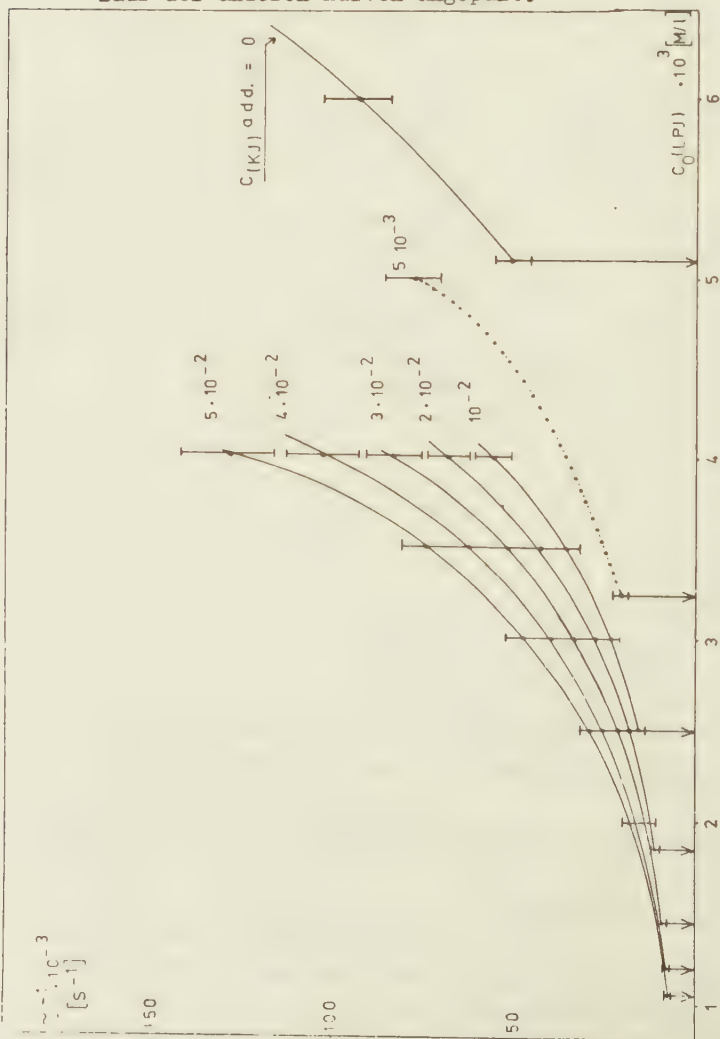
Die mit $\circ$ gekennzeichneten Funktionswerte (Meßwerte) stammen aus der Auftragung 18.

Die mit $\blacksquare$ gekennzeichneten intrapolierten Funktionswerte sind in der Abb.20 als Funktion der LPJ-Einwaagekonz. mit den Parametern $c (\text{KJ add.})$ aufgetragen.

Abb.20: Die reziproke Relaxationszeit als Funktion der LPJ-Einwaagekonzentration bei verschiedenen Konzentrationen zugeetzten Jodids (c_{KJ} add. in Mol/l);

Die Kurven sind auf die Werte $cmc(c_{KJ,t})$ extrapoliert, welche jeweils durch einen Pfeil gekennzeichnet sind.

Die unterbrochen gezeichnete Kurve wurde aus einem bekannten Funktionswert und dem cmc -Wert dem Verlauf der anderen Kurven angepaßt.



Tab. I

zu Abb. 15

Schnelle Relaxationszeit τ_1 von LPJ
als Funktion der Totalkonzentration
bei drei Temperaturen

t °C c_0 (LPJ) Mol/l	5 τ_1 μ sec	15 τ_1 μ sec	25 τ_1 μ sec
$5 \cdot 10^{-3}$	62.5	33.3	-
$5.5 \cdot 10^{-3}$	41.6	21.7	12.5
$6.0 \cdot 10^{-3}$	29.4	15.6	9.0
$6.5 \cdot 10^{-3}$	22.7	11.9	6.8
$7.0 \cdot 10^{-3}$	17.2	9.4	5.3
$7.5 \cdot 10^{-3}$	14	7.6	4.2
$8.0 \cdot 10^{-3}$	11.6	6.3	3.4
$8.5 \cdot 10^{-3}$	9.8	5.3	2.9
$9.0 \cdot 10^{-3}$	8.3	4.5	-
$9.5 \cdot 10^{-3}$	7.2	3.9	-
$10 \cdot 10^{-3}$	6.3	3.4	-
CMC (t)	71.4	33.3	15.2

Tab. II

zu Abb. 16

Temperaturabhängigkeit der cmc von LPJ

t (°C)	5	10	15	20	21,5	25	30
cmc (M/l) $\cdot 10^3$	4,91	4,905	4,97	5,08	5,13	5,24	5,46

Tab.III
zu Abb.17

Temperaturabhängigkeit von τ_1 (LPJ);

c_0 (LPJ) Mol/l. 10^3	$t(^{\circ}\text{C})$	$\tau_1 \mu\text{sec}$	
		5°	25°
5		62	18,1
6		29,4	8,8
7		17,2	5,3
8		11,4	3,4
10		5,8	2,3

Tab.IV
zu Abb. 13

Schnelle Relaxationszeit τ_1 von LPJ als Funktion der Tensidkonzentration c_0 (LPJ) für verschiedene Gesamt- Jodidkonzentrationen Σ (LPJ + KJ).

$t = 21,5^{\circ}\text{C}$

Extrapolierte Werte sind eingeklammert.

c_0 (LPJ) Mol/l. 10^3	Σ (LPJ + KJ) Mol/l	$\tau_1 (\mu\text{sec})$			
		$\Sigma = c_0$ (LPJ)	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
1,5		—	—	—	90,9
2		—	—	(83,3)	55,5
2,5		—	(71,4)	55,6	37,0
3		—	(47,6)	37,0	23,8
3,5		—	30,3	25,0	15,3
4		—	20,0	15,6	9,0
5		—	—	—	—
6		10,8	—	—	—
7		6,4	—	—	—
3		—	—	—	—

Tab.V

zu Abb. 19 und Abb.20

Schnelle Relaxationszeit τ_1 von LPJ als Funktion der Tensidkonzentration c_o (LPJ) für verschiedene Konzentrationen zugesetzten Jodids c_o (KJ) add
bei 21,5°C

c_o (KJ) add (Mol/l. 10^{-2}) c_o (LPJ) (Mol/l. 10^{-3})	τ_1 (μ sec)						
	0	0,5	1	2	3	4	5
1,5	-	-	-	-	111,1	100,0	90,9
2	-	-	-	83,3	76,9	62,5	58,8
2,5	-	-	66,6	55,5	47,6	40,0	34,5
3	-	-	43,5	37,0	30,3	25,0	21,3
3,5	-	(40,0)	28,6	23,2	19,2	16,1	13,5
4	-	(28,6)	17,9	14,7	11,9	9,8	7,8
5	-	12,8	-	-	-	-	-
6	10,6	-	-	-	-	-	-
c_o (LPJ) = cmc(t), c_o (KJ) add	τ (sec)						
5,1	20						
3,24		50					
2,5			56,6				
1,84				90,9			
1,44					111,1		
1,20						125	
1,06							142,8

Tab.VI

zu Abb.21

Die cmc von LPJ als Funktion der Gesamt- Jodidkonzentration ($J^- + LPJ$).

$\Sigma(LPJ+KJ)$ Mol/l. 10^{-2}	30°C				21,5°C			
	0,5	1	2	3	0,5	1	2	3
cmc(t) Mol/l. 10^{-4}	44	29	19	15	52	34	22	13

VI. CHARAKTERISTISCHE EIGENSCHAFTEN VON MIZELLEN

VI.1. Allgemeines

Wäßrige Tensidlösungen zeigen innerhalb eines engen Konzentrationsbereiches eine ausgeprägte Diskontinuität ihrer physikalischen Eigenschaften.

Dieser Bereich wird - nicht ganz korrekt - als Kritische Mizellenbildungskonzentration (cmc) bezeichnet.

Unterhalb der cmc sind Tensidlösungen isotrop und enthalten überwiegend Monomere.

Beim Überschreiten der cmc bilden sich Aggregate kolloidalen Ausmaßes, die als Mizellen bezeichnet werden.

Mizellen und Monomere befinden sich in einem Assoziations-Dissoziationsgleichgewicht.

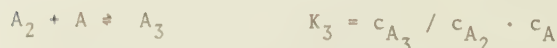
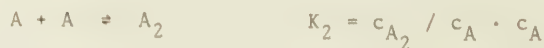
Zur Mizellenbildung befähigt sind Kohlenwasserstoffketten, welche eine polare (hydrophile) Kopfgruppe tragen.

Nach der Natur der Kopfgruppe lassen sich anionische, kationische, ampholytische und nicht-ionogene Tenside unterscheiden.

Das "Kippen" der Gleichgewichtslage beim Überschreiten einer kritischen Konzentration kann durch einfache Betrachtung des MWG als Folge der hohen Aggregationszahlen der Mizellen (50-100) erklärt werden:

A sei ein beliebiger, zur Selbstaggregation befähigter Stoff, c_A seine Gleichgewichtskonzentration.

Die Aggregation soll nach folgendem Reaktionsschema verlaufen:



$$A_{n-1} + A \rightleftharpoons A_n \quad K_n = c_{A_n} / c_{A_{n-1}} \cdot c_A$$

Für das Gesamtgleichgewicht ergibt sich

$$K = c_{A_n} / c_A^n \quad (K : \text{Bruttokonstante})$$

Zur Vereinfachung soll angenommen werden, die Einzelkonstanten $K_i = c_{A_i} / c_{A_{i-1}} \cdot c_A$ seien gleich.

Damit gilt für die Konzentration der Aggregate A_n :

$$c_{A_n} = (K_i \cdot c_A)^{n-1} \quad (6.1)$$

Der große Exponent $(n-1)$ bewirkt, daß die Aggregatkonzentration sehr schnell gegen Null geht, wenn $K_i \cdot c_A < 1$ wird, und ebenso schnell beträchtliche Werte erreicht, wenn der Wert 1 stark angenähert bzw. überschritten wird.

Mit der Massenerhaltung

$$c_A = c_0 - n \cdot c_{A_n} \quad (c_0 : \text{Totalkonzentration}) \quad (6.2)$$

läßt sich ein Grenzwert von c_0 angeben, bei dessen Unterschreitung die Aggregatkonzentration plötzlich gegen Null geht.

Dieser Fall tritt ein, wenn $K_i (c_0 - n c_{A_n}) \leq 1$ wird.

Wenn unterhalb dieses Grenzwertes c_{A_n} vernachlässigt wird, erhält man den folgenden Ausdruck für die kritische Konzentration:

$$cmc = 1/K_i \quad (6.3)$$

Die folgende Betrachtung zeigt, wie sich die Monomerenkon-

zentration beim Unterschreiten der cmc verhält.

Aus (1) und (2) folgt:

$$c_0 = c_A [n \cdot (K \cdot c_A)^{n-1} + 1] \quad (6.4)$$

Daraus ergibt sich

$$c_0 = c_A \text{ wenn } c_A < (1/K_1 = \text{cmc}) \text{ ist, d.h.}$$

unterhalb der cmc liegen praktisch nur Monomere vor.

Weiterhin folgt aus Gl.(6.4), daß eine Erhöhung der Monomerenkonzentration c_A über den Wert $1/K_1 = \text{cmc}$ hinaus nur durch eine beträchtliche Erhöhung der Tensidkonzentration c_0 möglich ist.

In den üblichen Konzentrationsbereichen kann daher näherungsweise angenommen werden, daß die Monomerenkonzentration oberhalb der cmc konstant bleibt und alles hinzukommende Material in Mizellenform erscheint:

$$c_A = c_0 \quad \text{für } c_0 < \text{cmc} \quad \text{und}$$

$$c_A = \text{cmc} \quad \text{für } c_0 > \text{cmc}.$$

Oberhalb der Temperatur des Krafft-Punktes sind in einem bestimmten Konzentrationsbereich die Aggregate innerhalb eines bestimmten Aggregationsbereichs thermodynamisch stabiler als kleinere bzw. größere Aggregate (vgl. Abb.22, Bereich (2) und Abb. 26):

Beim Überschreiten der cmc kippt das Gleichgewicht zugunsten der Mizellen, erst beim Überschreiten der Löslichkeit scheidet eine kristalline Phase aus.

Unterhalb der Temperatur des Krafft-Punktes sind auch die Mizellen thermodynamisch instabil, so daß - ähnlich wie bei gewöhnlichen Elektrolytlösungen - sofort kristallines Tensid ausfällt (56).

Im Bereich (2) (Abb.22) führen gewisse Bedingungen zu einem Abbruch der Aggregation, welche aufgrund des besonderen Baus der Tensidmoleküle erreicht werden können.

Thermodynamisch gesehen besitzt dann die Aggregationsverteilung ein Minimum der Freien Enthalpie des Systems. Die Bedingungen sind folgende:

1. Die Kontaktfläche der Kohlenwasserstoffketten mit dem Wasser muß sich soweit wie möglich verringern;
2. der Kontakt der KW-Ketten untereinander muß so eng wie möglich sein ("KW-Atmosphäre");
3. die ionogenen Kopfgruppen müssen sich außerhalb der KW-Atmosphäre in unmittelbarem Kontakt mit dem Wasser befinden;
4. der Abstand der ionogenen Kopfgruppen untereinander muß so groß wie möglich, ihre Ladung durch Bindung von Gegenionen zumindest teilweise kompensiert sein.

Es ist anzunehmen, daß in der Kugelgestalt diese Bedingungen am weitgehendsten erfüllt sind.

Damit ergibt sich das folgende Bild einer "kompletten" Mizelle:

Die KW-Ketten sind in das Mizelleninnere gerichtet und vom umgebenden Wasser durch die hydrophilen Kopfgruppen abgeschirmt.

Ein Teil der Gegenionen ist in der STERN'schen bzw. in der

diffusen Doppelschicht gebunden und befindet sich im Austausch mit den Ionen in Wasser; der Dissoziationsgrad des mizellgebundenen Tensids ist bedeutend niedriger als der des monomeren Tensids.

Der Radius der stabilen Mizelle und damit ihre Aggregationszahl ist in bestimmten Grenzen durch die Beschaffenheit der Tensidmoleküle festgelegt.

Bei höheren Tensidkonzentrationen scheint sich die Kugelgestalt zugunsten zylindrischer oder lamellenartiger Strukturen zu ändern (19), weil hierbei die Abstoßung der Kopfgruppen durch die Ionenstärke verringert wird.

Einen wesentlichen Beitrag zur Minimierung der freien Enthalpie der Mizellenbildung liefert die Entropie, die sich beim Übergang einer monomeren KW-Kette in die "flüssigkeits-ähnliche" KW-Atmosphäre der kompletten Mizelle erhöht. Die Entropiezunahme ergibt sich durch die erhöhte Beweglichkeit der KW-Ketten in der KW-Atmosphäre des Mizelleninneren, weiterhin durch Freisetzung von "eisähnlich" strukturiertem Wasser, welches die KW-Ketten der freien Tensidionen umgibt (Eisberg-Theorie) (20).

Vl.2. Spezielle Eigenschaften von Laurylpyridiniumjodid

Abbildung 23 zeigt die Absorptionsspektren einer wäßrigen Lösung von LPJ oberhalb und unterhalb der cmc.

Unterhalb der cmc ist nur die intensive Absorption des Pyridiniumringes zu erkennen.

Beim Überschreiten der cmc tritt eine zusätzliche langwelligere Absorptionsbande auf, welche auf eine charge-transfer-Wechselwirkung zwischen dem Pyridiniumion und dem Jodid zurückzuführen ist (21).

Genaue Messungen ergeben eine schwache ct-Absorption auch unterhalb der cmc, welche auf die Anwesenheit enger Ionenpaare in geringer Konzentration schließen läßt.

Die weitaus stabilere Assoziation des Jodids am mizellgebundenen Pyridinium ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß der elektrische Beitrag zur freien Energie der Bindung an der hochgeladenen Mizellenoberfläche größer ist als am Monomeren.

Voraussetzung für eine ct-Wechselwirkung ist der unmittelbare Kontakt der Ionen im Grundzustand. Deswegen ist die ct-Absorption ein unmittelbares Maß für den Bruchteil des Jodids, welches in die STERN'sche Doppelschicht eingebaut ist.

Das in der diffusen Doppelschicht gebundene Jodid trägt dagegen nicht zu der ct-Absorption bei.

Aufgrund der deutlich unterscheidbaren Spektren von LPJ oberhalb und unterhalb der cmc ist dieses System besonders gut geeignet, Konzentrationsänderungen der Mizellen sowie Veränderungen in der Besetzung der STERN'schen Doppelschicht optisch zu verfolgen.

Aus der linearen Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion ergibt sich ein scheinbarer mittlerer Extinktionskoeffizient ϵ_m , welcher sich vom molekularen mittleren Extinktionskoeffizienten ϵ um einen Faktor a unterscheidet. a ist der Gegenionenbindungsgrad in der STERN'schen Doppelschicht, welcher aufgrund der Konzentrationsunabhängigkeit der Extinktion als weitgehend konzentrationsunabhängig angesehen werden kann. ϵ_m besitzt bei 25° den Wert $1140 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (23).

Er erhöht sich bei Zugabe von Jodid zu LPJ beträchtlich und erreicht schließlich einen Sättigungswert von $1600 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei höheren Jodidkonzentrationen, d.h.

die Bindung des Jodids in der STERN'schen Doppelschicht vergrößert sich mit steigender Jodidkonzentration, die Ladung der Mizellen nimmt ab. Wahrscheinlich entspricht der extrapolierte Sättigungswert 1600 einer vollständigen Besetzung der Mizellenoberfläche mit Jodid, d.h. $a = 1$.

$\epsilon = 1600 \text{ l Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ist demnach der mittlere molekulare Extinktionskoeffizient des mizellgebundenen Laurylpyridiniumjodids.

Dem ungewöhnlich hohen Wert von ϵ zufolge sind enge Kontakte auf der Mizelloberfläche erheblich begünstigt. Vermutlich bewirkt das starke elektrische Feld auf der Mizellenoberfläche eine Desolvatisierung solvatisierter und solvat-getrennter Ionenpaare.

Mit ϵ und ϵ_m läßt sich der Gegenionenbindungsgrad ermitteln, allerdings nur für den Anteil des in der STERN'schen Doppelschicht gebundenen Jodids.

Für LPJ ergibt sich bei 25° und 286 nm ein Gegenionenbindungsgrad von etwa 0.7.

Die Theorie behandelt bisher hauptsächlich ct-Komplexe zwischen ungeladenen Donator- und Akzeptormolekülen (24). Sie besagt u.a., daß der ionogene angeregte Zustand stets eine gewisse Anteiligkeit im Grundzustand besitzt.

Analog kann gefolgert werden, daß der ionogene Grundzustand der ct-Komplexe auf der LPJ-Mizelle kovalente Anteile aufweist.

Hiermit kann die spezifische Adsorption von Jodid an mizellgebundenes Pyridinium erklärt werden, welche vergleichsweise bei anderen Gegenionen ohne ct-Komplexbildung nicht auftritt.

Einfluß von Druck und Temperatur:

Mit steigender Temperatur erhöht sich die cmc, während sich die optische Dichte erniedrigt.

Das gleiche gilt bei Erhöhung des Druckes.

ZANA et.al. berechneten die Volumenänderung beim Übergang eines Seifenmoleküls (NaLS) vom Wasser in das Mizelleninnere aus Ultraschallabsorptionsdaten (26). $\Delta \bar{V}$ lag in der Größenordnung von $+10 \text{ cm}^3/\text{Mol}$.

Für die Zunahme des Molvolumens bei der Mizellbildung werden mehrere Erklärungen diskutiert:

- a) Beim Übergang der KW-Ketten vom Wasser in das Mizelleninnere wird die Wasserstruktur in der unmittelbaren Umgebung der KW-Ketten verändert. Dabei soll sich nach der Eisberg-Theorie (27) das Volumen vergrößern.
- b) Der Dissoziationsgrad der Tenside in der Mizelle ist geringer als derjenige der freien Tenside, d.h. die kontrahierende Wirkung der Ionen auf das Wasser verringert sich bei der Mizellbildung. Daraus resultiert eine Zunahme des Volumens.
- c) Die gefundene Volumenänderung beim Übergang eines Tensidmoleküls in die Mizelle stellt einen Mittelwert dar, wenn die Volumenänderung von der Aggregationszahl abhängt.

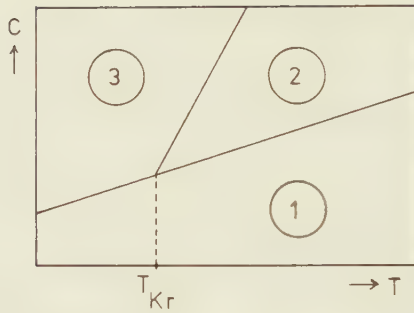


Abb.22: SCHEMATISCH!

- 1 : Überwiegend Monomere
- 2 : Monomere und Mizellen
- 3 : Kristalline Phase

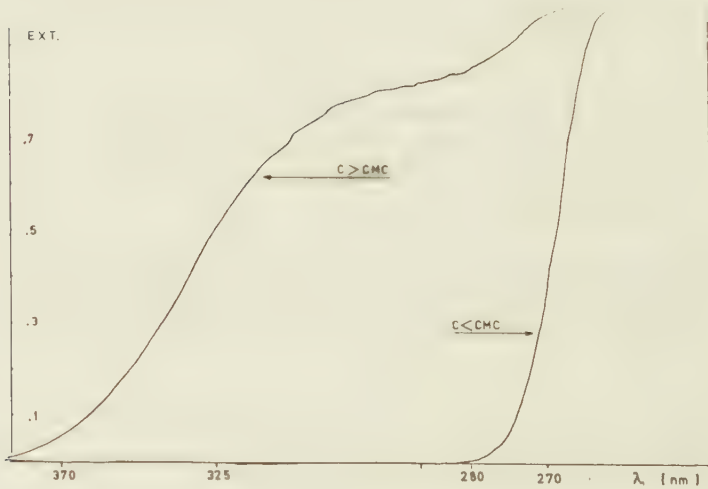


Abb.23: Absorptionsspektren von LPJ
unterhalb und oberhalb der cmc

VII. ENTWICKLUNG DER THEORETISCHEN VORSTELLUNGEN ÜBER DIE KINETIK VON MIZELLENGLEICHGEWICHTEN

VII.1. Überblick

Ultraschallabsorptionsmessungen an ionogenen Tensiden zeigten erstmalig die Existenz eines schnellen Relaxationseffektes. (28)

YASUNAGA et.al. ordneten diesen Effekt dem Assoziations/Dissoziationsgleichgewicht zwischen Mizellen und Gegenionen zu (28 b)

ZANA et.al. fanden dagegen, daß die Relaxationszeit unabhängig von der Natur der Gegenionen war (29a)

Somit konnte der schnelle Effekt der Reaktion freier Tensidmoleküle mit den Mizellen zugeordnet werden (28a)

Kernresonanzmessungen (29b) bestätigten die Annahme eines schnellen Austauschs zwischen Mizellen und Monomeren.

Ein langsamer Relaxationseffekt wurde mit Temperatur- und Drucksprungsapparaturen nachgewiesen (30).

Die ersten kinetischen Modelle führten den langsamen Effekt auf einen einzelnen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in einem mehrstufigen Reaktionsschema zurück.

KRESHECK (31) und mit ihm verschiedene andere Autoren nahmen an, daß die Dissoziation des ersten Monomeren von der als monodispers betrachteten Mizelle der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sei.

Nach dem "Aufbrechen" zerfällt die Mizelle in schnellen Einzelschritten in Monomere.

Im Gegensatz zu KRESHECK et.al. nahmen HOFFMANN und Janjić (32) an, daß die einzelnen Reaktionen des vielstufigen Reaktionsschemas mit annähernd gleicher Geschwindigkeit ablaufen. In ihrem Modell wird die langsame Relaxationszeit durch folgende Annahmen erklärt:

1. Alle Produkte von A_2 bis A_n bilden sich schnell
2. Das Produkt A_n ist instabil
3. Die Umlagerung in ein stabiles Produkt A'_n ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Beide Modelle können aus verschiedenen Gründen nicht richtig sein, mindestens aber deshalb, weil durch die NMR-Messungen eindeutig erwiesen ist, daß kein geschwindigkeitsbestimmender Schritt existiert.

Das erste Modell, welches beide Zeiten mit dem Mizellengleichgewicht in Beziehung setzen konnte, ohne auf Widersprüche mit den Kernresonanzmessungen zu stoßen, wurde von MULLER (33) aufgestellt:

Die Erklärung des schnellen Effektes als Dissoziation eines Monomeren von der Mizelle wurde beibehalten, die langsame Zeit der Lebensdauer einer ganzen Mizelle zugeordnet.

Die große Anzahl der Schritte, welche zur kompletten Auflösung einer Mizelle nacheinander ablaufen müssen, soll für die Langsamkeit des Effektes verantwortlich sein und nicht ein einzelner geschwindigkeitsbestimmender Schritt. Die Umwandlung von Mizellen und Monomeren geschieht dabei in einer Folge von $(n-1)$ Einzelschritten mit annähernd gleicher Geschwindigkeit.

Gestützt auf die Modellvorstellung von MULLER gelang es FOLGER, HOFFMANN und ULBRICHT (34) erstmalig, sämtliche bisherigen Meßergebnisse qualitativ richtig zu deuten. Sie konnten nämlich zeigen, daß die zumeist gefundene lineare Abhängigkeit der langsamen Relaxationszeit von der Tensidkonzentration durch Spuren bestimmter Verunreinigungen bedingt war, welche in Tensidpräparaten ohne spezielle Reinigungsverfahren stets enthalten sind.

Die Empfindlichkeit der langsamen Zeit gegen geringfügige äußere Einflüsse erhärtete die Annahme eines vielstufigen Prozesses.

Mit nach besonderem Verfahren gereinigten Lösungen erhielten HOFFMANN et.al. Meßergebnisse, die sich von den bisherigen Ergebnissen in wesentlichen Punkten unterscheiden:

- Unterhalb der cmc sind keine Relaxationsamplituden meßbar;
- Die Relaxationszeiten an der cmc weisen endliche Werte auf;
- Es besteht keine lineare Abhängigkeit zwischen $1/\tau_2$ und der Tensidkonzentration.

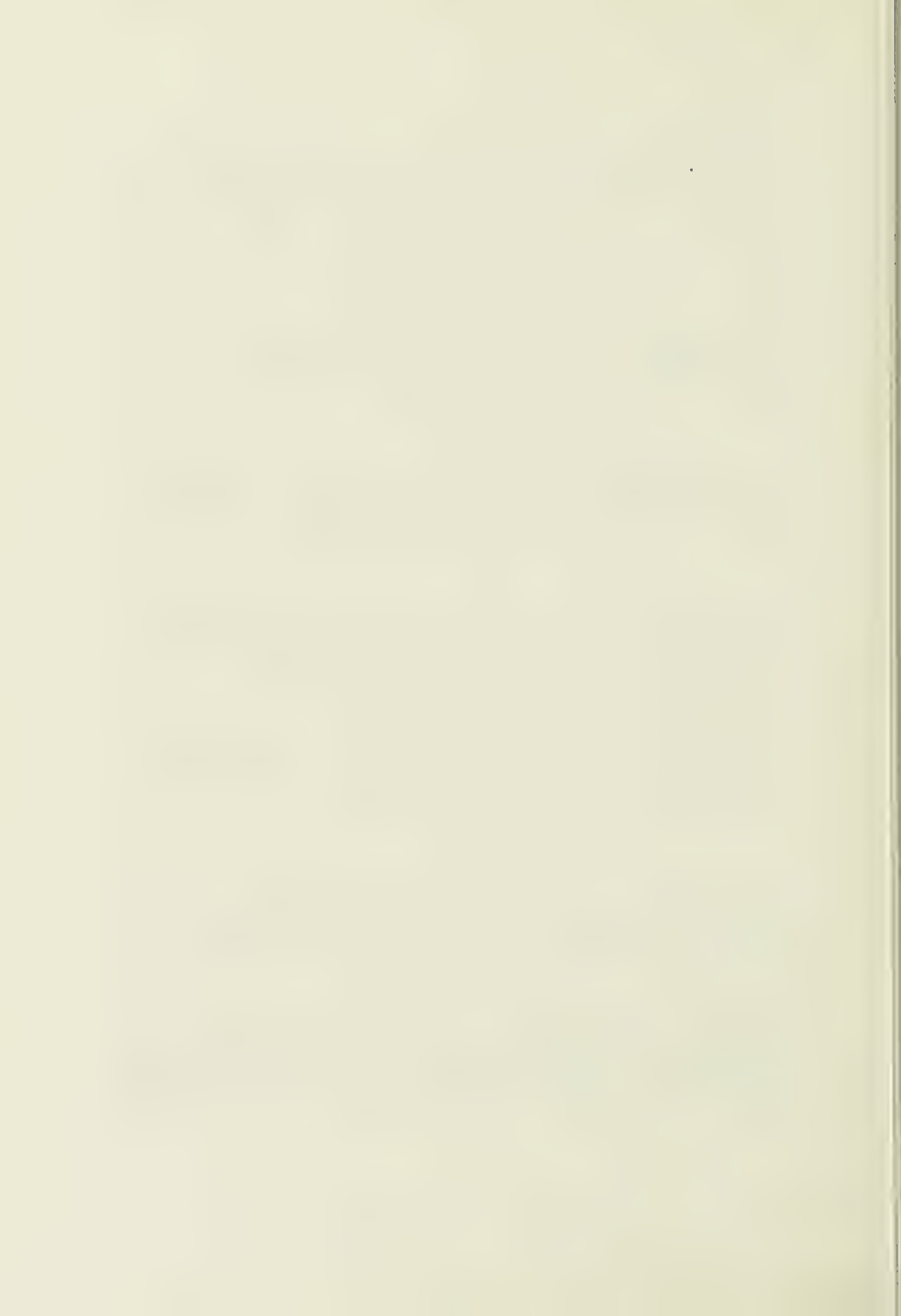
Die quantitativen Folgerungen waren nicht zutreffend, da das zugrundegelegte Modell von MULLER keine befriedigende Erklärung für die Konzentrationsabhängigkeit der τ -Werte liefert.

Stoßrohrmessungen mit optischer und konduktometrischer Detektion (35) zeigten, daß die schnelle Relaxationszeit τ_1 gegen Verunreinigungen weitaus weniger empfindlich war als τ_2 ; dagegen war τ_1 in hohem Maße von der Ionenstärke abhängig.

Dieser Einfluß konnte bei den bisherigen T-Sprungmessungen wegen des erforderlichen Elektrolytzusatzes nicht berücksichtigt werden.

Die ungewöhnlich starke Beschleunigung des Prozesses mit steigender Ionenstärke erhärtete die Annahme einer Reaktion zwischen gleichgeladenen Teilchen, d.h. zwischen Monomeren und Mizellen.

Das erste Modell, welches die Langsamkeit von τ_2 im Zusammenhang mit der Verteilungsfunktion $c_{An} = f(n)$ der Aggregate zu erklären versucht, wurde von NAGAKAWA vorgeschlagen (36).



Das Modell beruht auf folgenden Annahmen:

Da Druck oder Temperatur die cmc ändern, dissoziieren nach der sprunghaften Änderung dieser Parameter Monomere von allen stabilen Mizellen, bis sich ihr neuer Gleichgewichtswert eingestellt hat ($1 \rightarrow 2$, Abb.25).

Dieser Prozeß ist schnell (τ_1). Das Resultat ist eine gestörte Gaußverteilung, d.h. ein Mißverhältnis zwischen Konzentration und Stabilität der Aggregate.

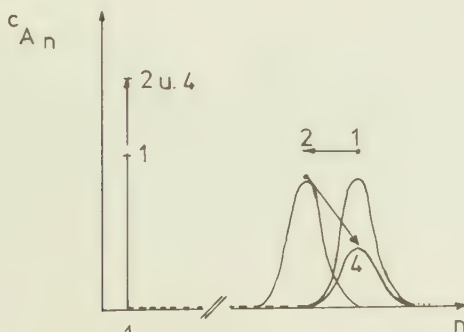
Die ursprüngliche mittlere Aggregationszahl $\bar{n}$ wird durch eine Umverteilung des aggregierten Materials wiederhergestellt ($2 \rightarrow 4$, Abb.25).

Dieser Prozeß ist sicher langsam, da er den vollständigen und teilweisen Ab- und Aufbau von Mizellen erfordert (τ_2). Die Monomerenkonzentration ändert sich bei der Umverteilung nicht, die Mizellenkonzentration nimmt ab.

NAGAKAWA weist selbst darauf hin, daß dieser Prozeß durch optische und Leitfähigkeitsdetektion nicht beobachtet werden kann, allenfalls durch Streulichtmessungen.

Da optische und konduktometrische Detektion gesichert sind, kann auch diese Deutung nicht richtig sein.

Abb.25 (schematisch!):



Vor kurzem entwickelten G. ANIANSSON et.al. ohne Kenntnis der neuen berichtigten Meßergebnisse ein Modell, welches das dynamische Geschehen in Tensidlösungen nach Störung des Mizellengleichgewichts quantitativ beschreibt (37).

Das Modell ist das derzeit einzige, welches in der Lage ist, alle nach den neueren Erkenntnissen gültigen Meßergebnisse quantitativ richtig zu interpretieren.

Im wesentlichen wurde die Erklärung des schnellen Prozesses als Umlagerung zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen Mizellen und Monomeren, die des langsamen Prozesses als Bildung oder Zerfall ganzer Mizellen beibehalten.

Die Theorie von G. ANIANSSON und S. WALL wird im folgenden Kapitel ausführlich beschrieben.

Sie dient als Grundlage zur Interpretation der Meßergebnisse mit dem optischen Stoßrohr in Kapitel VIII.

Durch die erst kürzlich veröffentlichten Messungen von H.H.GRÜNHAGEN (38) konnte das Bild über das dynamische Geschehen an Mizellengleichgewichten vervollständigt werden: Mit Hilfe einer Feldsprungapparatur wurde ein Relaxationseffekt im Nanosekundenbereich aufgelöst, welcher dem Bindungsgleichgewicht von Jodidionen an die Cetylpyridiniummizelle zugeordnet werden konnte.

VII.2. Kinetisches Modell über die schrittweise Assoziation von Mizellen

VII.2.1. Allgemeines

Wie auch NAGAKAWA gingen G. ANIANSSON und S.WALL bei der Herleitung der Gleichung für die beiden Relaxationsprozesse von der Verteilungsfunktion aus.

Nach der Störung des Gleichgewichts erfolgt in einem schnellen Schritt die Anpassung der mittleren Aggregationszahl $\bar{n}$ an die neuen Gleichgewichtsbedingungen.

Die Anzahl der Mizellen bleibt dabei konstant, die Konzentration der Monomeren ändert sich.

Die Anpassung der Mizellenkonzentration an die neuen Gleichgewichtsbedingungen erfolgt deutlich langsamer.

Die Ursache für dieses Zeitverhalten ist in der niedrigen Konzentration der Oligomeren zu suchen.

Bei dem langsamen Prozeß ändert sich die Gesamtkonzentration der Mizellen und die Monomerenkonzentration, während die im schnellen Prozeß erreichte mittlere Aggregationszahl erhalten bleibt.

Mit diesem Modell konnte eine geschwindigkeitsbestimmende Größe für die Bildung bzw. den Zerfall von Mizellen ermittelt werden, die sehr einleuchtend die Langsamkeit des Prozesses erklärt, ohne daß dabei ein einzelner Schritt besonders langsam angenommen werden muß.

VII.2.2. Konduktometrische und optische Detektion von τ_1 und τ_2 bei der Messung im Stoßrohr

a) Leitfähigkeitsdetektion:

Während des schnellen Prozesses nimmt die Monomerenkonzentration zu und, da der Dissoziationsgrad des mizellgebundenen Tensids erheblich niedriger ist als der des freien Tensids, auch die Konzentration freier Gegenionen.

Hierdurch ändert sich die Gesamtleitfähigkeit der Lösung. Ein gewisser Beitrag zur Leitfähigkeitsänderung kann möglicherweise auch dadurch zustande kommen, daß sich der Dissoziationsgrad der Mizelle mit deren Größe ändert. Eine Verkleinerung der Mizellen während τ_1 hätte demnach eine Änderung des Dissoziationsgrades zur Folge. Da das Assoziations/Dissoziationsgleichgewicht der Gegenionen schnell ist (39), folgt es augenblicklich τ_1 .

Da während des langsamen Prozesses $\bar{n}$ als konstant ange-

nommen wird, hat die Erniedrigung der Mizellenkonzentration eine Erhöhung der Monomerenkonzentration und der Konzentration freier Gegenionen zur Folge. Hieraus ergibt sich die konduktometrische Detektion von τ_2 .

b) Optische Detektion:

Bei einer Druck- oder Temperaturerhöhung nimmt die optische Dichte der Tensidlösung (LPJ) ab.

Die Änderung der Extinktion kann sowohl durch die Änderung der mittleren Aggregationszahl als auch durch die Änderung der Mizellenkonzentration bedingt sein:

Im ersten Falle (τ_1) kann angenommen werden, daß durch die Änderung der Mizellengröße und ggf. durch die hiermit verbundene Änderung des Gegenionenbindungsgrades in der STERN'schen Doppelschicht der scheinbare mittlere Extinktionskoeffizient des mizellgebundenen Tensids abnimmt, d.h.

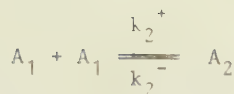
daß trotz gleichbleibender Mizellenkonzentration die Extinktion der Lösung abnimmt.

Im zweiten Falle (τ_2) nimmt bei annähernd gleichbleibendem scheinbaren Extinktionskoeffizienten die Konzentration der Mizellen ab und damit ebenfalls die Extinktion der Tensidlösung.

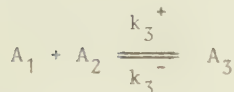
VII.2.3. Quantitative Beschreibung des langsamen Prozesses

Die Herleitung der Relaxationsgleichung für τ_2 nach G. ANIANSSON und S.WALL stützt sich auf folgende Annahmen:

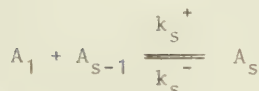
1. Die Assoziation (bzw. Dissoziation) geht in Einzelschritten vor sich, die durch folgendes Reaktionsschema ausgedrückt werden:



A_1 : Monomere

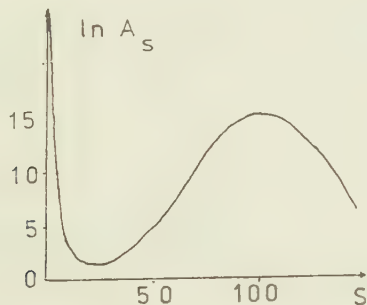


A_2 : Dimere usw.



2. Die Einzelschritte besitzen annähernd gleiche Wahrscheinlichkeit, d.h. im vielstufigen Reaktionsschema gibt es keinen einzelnen, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.
3. Für die ionogenen Tenside wird angenommen, daß das Assoziations/Dissoziationsgleichgewicht der Gegenionen den Reaktionsschritten augenblicklich folgt.
4. Die Konzentration der Aggregate ist in charakteristischer Weise abhängig von ihrer Aggregationszahl.
5. Im typischen Fall besteht eine Verteilungsfunktion $\bar{A}_2$ vs.-s der Mizellen, deren Verlauf ähnlich Abbildung 26 ist (40).

Abb.26:



Zwischen Monomeren und Oligomeren einerseits und den Mizellen andererseits besteht ein Bereich, in dem intermediäre Spezies mit äußerst geringer Konzentration auftreten. Eine Änderung der Mizellenkonzentration zugunsten der Monomerenkonzentration erfordert stets einen Materialtransport durch diesen "Engpaß".

Da hier die Ursache für das Zeitverhalten des Systems bei der Änderung der Mizellenkonzentration angenommen werden kann, ist es vorteilhaft, die kinetischen Gleichungen in einer Form abzuleiten, die eine Information über den Reaktionsfluß enthält, d.h. über die Konzentrationsänderung der Aggregate in einem bestimmten Aggregationsraum.

Für die folgende Ableitung der zeitlichen Änderung der Konzentration soll gelten:

A_s : Konzentration einer Spezies

$\bar{A}_s$: Gleichgewichtskonzentration

$\vec{v}_s, \overleftarrow{v}_s$: Reaktionsgeschwindigkeit (Bildung bzw. Zerfall)

ξ_s : Relative Abweichung vom Gleichgewicht, d.h.

$$\xi_s = (A_s - \bar{A}_s) / \bar{A}_s \quad (1)$$

Die zeitliche Änderung der Abweichung vom Gleichgewicht ergibt sich aus der Differenz des Materialtransportes hin zu A_s und von A_s weg

$$dA_s/dt = \bar{A}_s d\xi_s / dt = (\vec{v}_s - \overleftarrow{v}_s) - (\overrightarrow{v}_{s+1} - \overleftarrow{v}_{s+1}) \quad (2)$$

Der Materialtransport oder Fluß soll im folgenden mit dem Symbol J bezeichnet werden.

$$J_s = \overrightarrow{v_s} - \overleftarrow{v_s} \quad (3)$$

$$J_{s+1} = \overrightarrow{v_{s+1}} - \overleftarrow{v_{s+1}} \quad (3a)$$

(3) und (3a) in (2) ergibt Gl. (4):

$$d A_s / dt = \bar{A}_s d \xi_s / dt = J_s - J_{s+1} \quad (4)$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeiten gilt:

$$\overrightarrow{v_{s+1}} = k_{s+1}^+ A_s A_1 \quad (5a) \quad \overrightarrow{v_s} = k_s^+ A_{s-1} A_1 \quad (5c)$$

$$\overleftarrow{v_{s+1}} = k_{s+1}^- A_{s+1} \quad (5b) \quad \overleftarrow{v_s} = k_s^- A_s \quad (5d)$$

Mit (5a-d) lautet Gl. (2):

$$\bar{A}_s d \xi_s / dt = k_{s+1}^- A_{s+1} - k_{s+1}^+ A_s A_1 - k_s^- A_s + k_s^+ A_{s-1} A_1 \quad (6)$$

Mit (1) lassen sich die Konzentrationen durch Gleichgewichtskonzentrationen ausdrücken

aus (1):

$$A_{s+1} = \bar{A}_{s+1} (1 + \xi_{s+1}) \quad (1a)$$

$$A_s = \bar{A}_s (1 + \xi_s) \quad (1b)$$

$$A_{s-1} = \bar{A}_{s-1} (1 + \xi_{s-1}) \quad (1c)$$

$$A_1 = \bar{A}_1 (1 + \xi_1) \quad (1d)$$

Das MWG vermittelt die Beziehungen

$$k_{s+1}^+ = \bar{A}_{s+1} k_{s+1}^- / \bar{A}_s \bar{A}_1 \quad (7a)$$

$$k_s^+ = \bar{A}_s k_s^- / \bar{A}_{s-1} \bar{A}_1 \quad (7b)$$

Durch Einsetzen der Gl. (1a-d), (7a) und (7b) in Gl. (6) ergibt sich folgender Ausdruck für die zeitliche Änderung der relativen Abweichung vom Gleichgewichtswert $\bar{A}_s$

$$\bar{A}_s \frac{d\{s\}}{dt} = k_{s+1}^- \bar{A}_{s+1} [\{s+1\} - \{s\} (1 + \{1\}) - \{1\}] - k_s^- \bar{A}_s [\{s\} - \{s-1\} (1 + \{1\}) - \{1\}] \quad (8)$$

Bei Relaxationsexperimenten muß gelten

$$(A_s - \bar{A}_s) / \bar{A}_s \ll 1, \text{ d.h. } \{s\} \ll 1$$

sodaß $(1 + \{1\})$ in Gl. (8) gleich 1 gesetzt werden kann.

Aus dem Vergleich von (4) und (8) ergibt sich die Flußgleichung (9):

$$J_s = -k_s^- \cdot \bar{A}_s [\xi_s - \xi_{s-1} - \xi_1] \quad (9)$$

Gl.(9) bildet die Grundlage zur Berechnung der zeitlichen Änderung der Konzentration der Aggregate.

Da J_s von der Konzentration der Aggregate abhängig ist, muß die Verteilungsfunktion $\bar{A}_s = f(s)$ in die Berechnung einbezogen werden.

Für die weiteren Betrachtungen soll eine Verteilungsfunktion ähnlich der in Abb.27 angenommen werden (41), welche sich in 3 Bereiche gliedern läßt:

Bereich I	Monomere und Oligomere
Bereich II	Intermediäre Aggregate
Bereich III	Mizellen.

Weiter wird angenommen, daß die Konzentration der intermediären Aggregate klein ist gegen die Konzentration in

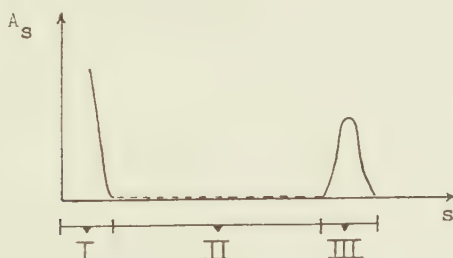
den Bereichen I und III, d.h.:

$$\sum^{\text{I}} \bar{A}_s \gg \sum^{\text{II}} \bar{A}_s \ll \sum^{\text{III}} \bar{A}_s \quad (10)$$

Demnach gilt für die Konzentration der Spezies in Bereich II näherungsweise die BODENSTEIN'sche Stationaritätsbedingung

$$d A_s / dt = 0 = J_s - J_{s+1} \quad (11)$$

Abb.27 (schematisch!):



Daraus folgt: $J_{s+1} = J_s = J$, d.h. im gesamten "engen" Bereich (II) ist der Fluß konstant.

Der Fluß J gibt die Bildungs- bzw. Zerfallsgeschwindigkeit von Mizellenrümpfen an, d.h.

$$\frac{\delta \sum^{\text{II}} A_s}{\delta t} = \pm J \quad (12)$$

Im Bereich I und III ist der Fluß von gleicher Größenordnung, jedoch nicht notwendigerweise konstant.

Wegen der hohen Konzentration der Spezies $\bar{A}_s$ gilt in den Bereichen I und III

$$J_s / k_s^- \cdot \bar{A}_s = 0 \quad (13)$$

Hiermit lautet Gl.(9):

$$\xi_s - \xi_{s-1} - \xi_1 = 0 \text{ im Bereich I und III} \quad (14)$$

$$\xi_s - \xi_{s-1} - \xi_1 = -J / \sum^{II} k_s^- \cdot \bar{A}_s \text{ im Bereich II} \quad (15)$$

Durch Summation ($s = 2, 3, \dots$) erhält man hieraus:

$$\xi_s = s \cdot \xi_1 \text{ im Bereich I} \quad (16)$$

$$\xi_s = s \cdot \xi_1 - J / \sum^{II} k_s^- \cdot \bar{A}_s \text{ im Bereich III} \quad (17) \text{ und}$$

$$\xi_s = 0 \text{ definitionsgemäß (13) im Bereich II.}$$

Aus der Massenerhaltung

$$c_o = \sum^I s A_s + \sum^{III} s A_s \quad (18) \text{ wo}$$

$$c_o = \sum^I s \bar{A}_s + \sum^{III} s \bar{A}_s \quad (19)$$

folgt

$$0 = \sum^I s \bar{A}_s \xi_s + \sum^{III} s \bar{A}_s \xi_s \quad (20)$$

Die Stoffmengen im Bereich II sind wegen der geringen Konzentrationen vernachlässigt worden.

Mit (16) und (17) lautet Gl. (20)

$$0 = \sum^I s^2 \bar{A}_s \xi_1 + \sum^{III} s \bar{A}_s (s \xi_1 - R J) \quad (21)$$

$$\text{wobei } R = \sum 1/k_s \bar{A}_s \quad (22)$$

Durch Umformung erhält (21) die Form

$$J = \frac{\sum^I s^2 \bar{A}_s + \sum^{III} s^2 \bar{A}_s}{\sum^{III} s \bar{A}_s} \cdot \xi_1 \quad (23)$$

Nun soll der Fluß J eliminiert werden:

Aus (12) folgt

$$J = \partial \sum^{III} A_s / \partial t = \partial \sum^{III} \bar{A}_s \xi_s / \partial t \quad (24)$$

Die Summe $\sum^{III} \bar{A}_s \xi_s$ läßt sich durch Gl. (17) ersetzen:

$$\sum^{III} \bar{A}_s \xi_s = \sum^{III} s \bar{A}_s \xi_1 - R \cdot J \sum^{III} \bar{A}_s \quad (25)$$

Mit Gl. (23) ergibt sich daraus der Ausdruck

$$\sum^{III} \bar{A}_s \xi_s = \sum^{III} s \bar{A}_s \xi_1 - \frac{\sum^I s^2 \bar{A}_s + \sum^{III} s^2 \bar{A}_s}{\sum^{III} s \bar{A}_s} \sum^{III} A_s \cdot \xi_1 \quad (26)$$

Die Ableitung von ξ_1 nach der Zeit gemäß Gl. (24) ergibt eine zweite Flußgleichung

$$J = \frac{d \xi_1}{dt} \cdot \left[\sum^{III} s \bar{A}_s - \frac{\sum^I s^2 \bar{A}_s + \sum^{III} s^2 \bar{A}_s}{\sum^{III} s \bar{A}_s} \cdot \sum^{III} \bar{A}_s \right] \quad (27)$$

Subtraktion der beiden Gleichungen (23) und (27) eliminiert J.
Somit ergibt sich die Relaxationsgleichung

$$d \xi_1 / dt = \frac{\sum^I s^2 \bar{A}_s + \sum^{III} s^2 \bar{A}_s}{k \cdot \sum^{III} s \bar{A}_s} \cdot \left[\frac{\sum^{III} s \bar{A}_s - \frac{\sum^I s^2 \bar{A}_s + \sum^{III} s^2 \bar{A}_s}{\sum^{III} s \bar{A}_s}}{\sum^{III} \bar{A}_s} \right] \cdot \xi_1 \quad (28)$$

Gl. (28) ist zu vereinfachen.

Es gilt definitionsgemäß

$$\bar{n} = \frac{1}{\sum \bar{A}_s} \cdot \sum s \bar{A}_s \quad \text{bzw.} \quad \sum s \bar{A}_s = \bar{n} \cdot \sum \bar{A}_s \quad (29)$$

und

$$\overline{n^2} = \frac{1}{\sum \bar{A}_s} \sum s^2 \bar{A}_s \quad \text{bzw.} \quad \sum s^2 \bar{A}_s = \overline{n^2} \sum \bar{A}_s \quad (30)$$

$\overline{n^2}$ ist das mittlere Aggregationsquadrat.

Mit (29) und (30) vereinfacht sich Gl. (28):

$$d \xi_1 / dt = \frac{\overline{n_1^2} C_1 + \overline{n_3^2} C_3}{R \cdot C_3 (\overline{n_3^2} - \overline{n_3^2}) C_3 - \overline{n_1^2} C_1} \cdot \xi_1 \quad (31)$$

wobei

$$C_1 = \sum^I \bar{A}_s \quad ; \quad C_3 = \sum^{III} \bar{A}_s$$

Die Differenz ($\overline{n_3^2} - \overline{n_3^2}$) ist definiert als σ^2 . σ ist die Verteilungsbreite der Gauß-Kurve.

Für die reziproke Relaxationszeit resultiert der Ausdruck

$$1/\tau_2 = \frac{n_1^2 \cdot C_1 + n_3^2 \cdot C_3}{R \cdot C_3 (\sigma^2 \cdot C_3 + n_1^2 \cdot C_1)} \quad (32)$$

VII.2.3.1. Qualitative Veranschaulichung

Das Zeitverhalten des Systems bei Änderung der Mizellenkonzentration wird durch die niedrigen Konzentrationen im Bereich II bestimmt.

Eine Erniedrigung der Mizellenkonzentration während des Relaxationsprozesses bedeutet aus der Sicht eines Beobachters an einer beliebigen Stelle im Bereich II, daß Mizellenrumpfe mit konstanter Geschwindigkeit durch den Engpaß wandern.

Die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit der Rumpfe ist gering.

Umgekehrt ergibt sich aus der Sicht eines wachsenden Teilchens das folgende Bild:

Wegen der niedrigen Konzentrationen im Bereich II können nur wenige Oligomere in der Zeiteinheit in den "Engpaß" eintreten.

Die eingetretenen Teilchen haben alle die gleiche Chance, sich zu vergrößern oder zu verkleinern.

Nur ein Teil gelangt an den "Austritt" des Engpasses.

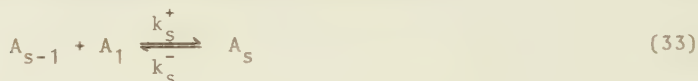
Von nun an ist die Wahrscheinlichkeit für ein Wachstum größer als die Wahrscheinlichkeit für den Zerfall.

VII.2.4. Quantitative Beschreibung des schnellen Prozesses

Die Herleitung des Ausdrucks für τ_1 nach ANIANSSON ist verhältnismäßig kompliziert.

Ein wesentlich einfacherer Weg zur Berechnung von τ_1 wurde von G. PLATZ (42) vorgeschlagen:

Für den Monomeren austausch soll gelten



Für die zeitliche Änderung der Monomerenkonzentration ergibt sich der Ausdruck

$$dA_1/dt = \sum (\dot{v} - \dot{v}) = \sum (-k_S^+ A_{S-1} A_1 + k_S^- A_S) \quad (34)$$

Nach (1) lassen sich die Konzentrationen durch die Gleichgewichtskonzentrationen ausdrücken.

$$A_{S-1} = \bar{A}_{S-1} (1 + \xi_{S-1}) \quad (35)$$

$$A_1 = \bar{A}_1 (1 + \xi_1) \quad (36)$$

$$A_S = \bar{A}_S (1 + \xi_S) \quad (37)$$

Im Gleichgewicht gilt

$$k_S^+ \bar{A}_{S-1} \bar{A}_1 = k_S^- \bar{A}_S \quad (38)$$

(35) bis (38) in (34):

Wenn $\xi_{s-1} \xi_1 = 0$ gesetzt wird, ergibt sich daraus Gl. (39)

$$d A_1 / dt = \sum k_s^- \bar{A}_s (\xi_s - \xi_{s-1} - \xi_1) \quad (39)$$

bzw. durch Verwendung von Gl. (1)

$$d A_1 / dt = \bar{A}_1 d \xi_1 / dt = \sum k_s^- \bar{A}_s (\xi_s - \xi_{s-1} - \xi_1) \quad (40)$$

Die Relaxationsgleichung lautet dann

$$d \xi_1 / dt = - \frac{\sum k_s^- \bar{A}_s}{A_1} \cdot \xi_1 + \frac{\sum k_s^- \bar{A}_s (\xi_s - \xi_{s-1})}{A_1} \quad (41)$$

oder vereinfacht

$$d \xi_1 / dt = 1/\tau \cdot \xi_1 + B \quad (41a)$$

Die Berechnung des Terms B erfolgt unter Annahme einer Gauß-Verteilung im Bereich III, d.h.:

$$\bar{A}_s = A_0 \cdot \exp \left[- (s-\bar{n})^2 / 2 \sigma^2 \right] \quad (42)$$

Weitere Annahmen:

Während der Umwandlung bleibt die Zahl der Mizellen konstant, d.h.

$$\sum \bar{A}_s \xi_s = 0 \quad (43)$$

Alle k_s^- sind gleich und besitzen den Wert $k_s^- \cdot k_s^- = k^-$ (44)

Mit (43) und (44) gilt

$$B = - \frac{k^-}{\bar{A}_1} \sum \bar{A}_s \cdot \bar{f}_{s-1} \quad (45)$$

Da $\sum \bar{A}_s \cdot \bar{f}_{s-1}$ klein ist, gilt näherungsweise die lineare Extrapolation

$$\bar{A}_s = \bar{A}_{s-1} + (\partial \bar{A}_{s-1} / \partial s)_s \quad (46)$$

(46) in (45) ergibt den Ausdruck

$$B = - \frac{k^-}{\bar{A}_1} \sum \left[\bar{A}_{s-1} + \left(\frac{\partial \bar{A}_{s-1}}{\partial s} \right)_s \right] \cdot \bar{f}_{s-1} \quad (47)$$

oder, weil $\bar{A}_{s-1} \cdot \bar{f}_{s-1} = 0$ ist (43):

$$B = - \frac{k^-}{\bar{A}_1} \sum \frac{\partial A_{s-1}}{\partial s} \cdot \bar{f}_{s-1} \quad (47a)$$

Es gilt weiter (aus (42)):

$$\frac{\partial A_{s-1}}{\partial s} = - \frac{s-\bar{n}}{\sigma^2} \cdot \bar{A}_{s-1} \quad (48)$$

Hiermit lautet Gl. (47a):

$$B = - \frac{k^-}{\bar{A}_1} \sum - \frac{s-\bar{n}}{\sigma^2} \cdot \bar{A}_{s-1} \cdot \bar{f}_{s-1} \quad (49)$$

Durch Ausmultiplizieren erhält man für

$(\bar{n} - \sum \bar{A}_{s-1} \cdot \bar{f}_{s-1}) / \sigma^2 = 0$ den Ausdruck

$$B = - \frac{k^-}{\bar{A}_1} \sum - \frac{s-\bar{n}}{\sigma^2} \cdot \bar{A}_{s-1} \cdot \bar{f}_{s-1} \quad (49a)$$

Aus der Massenerhaltung folgt

$$\bar{A}_1 \xi_1 + \sum_s \bar{A}_s \xi_s = 0 \quad \text{bzw.} \quad (50a)$$

$$\sum_s \bar{A}_s \xi_s = -\bar{A}_1 \xi_1 \quad (50b)$$

Mit (50b) lautet (49a)

$$B = \frac{k^-}{\bar{A}_1} \sum - \frac{\bar{A}_1 \xi_1}{G^2} \quad \text{bzw.} \quad (51a)$$

$$B = k^- / G^2 \cdot \xi_1 \quad (51b)$$

(51b) wird nun in die Relaxationsgleichung (41) eingesetzt:

$$d \xi_1 / dt = \frac{k^-}{\bar{A}_1} \sum \bar{A}_s \xi_s - \frac{k^- \cdot \xi_1}{G^2} \quad (52)$$

Eine kurze Umformung ergibt (52a)

$$d \xi_1 / dt = \left(\frac{k^-}{\bar{A}_1} \sum \bar{A}_s + \frac{k^-}{G^2} \right) \cdot \xi_1 \quad (52a)$$

Hieraus erhält man den Ausdruck für die schnelle Relaxationszeit τ_1

$$1/\tau_1 = k^- / G^2 + \frac{k^- \cdot \sum \bar{A}_s}{\bar{A}_1} \quad (53)$$

Es gilt

$$\sum \bar{A}_s = (c_0 - \text{c.m.c.}) / n \quad (54)$$

Mit (54) erhält (53) die praktische Form

$$1 / \tau_1 = k^- / \sigma^2 \left[1 + \sigma^2 / n \cdot \frac{c_0 - \text{cmc}}{\text{cmc}} \right] \quad (55)$$

VII.2.4.1. Diskussion der Relaxationsgleichung für τ_1

Wenn die Verteilung der Mizellen exakt gaußförmig ist, kann das Glied B in Gl.(41a) durch den Ausdruck $[k^- / \sigma^2] \cdot \xi_1$ ersetzt werden (Gl.51b), so daß die Relaxationsgleichung die Form

$$d \xi_1 / dt = 1 / \tau_1 \cdot \xi_1 \quad \text{erhält.}$$

Nur in diesem Falle existiert exakt eine Zeit.

Wenn keine ideale Gauß-Verteilung vorliegt, enthält das Glied B den Faktor $(\xi_s - \xi_{s-1})$, d.h. es können weitere Relaxationseffekte in der Größenordnung des Gliedes B auftreten.

Da B wegen des Faktors $(\xi_s - \xi_{s-1})$ auf jeden Fall sehr klein ist, ergibt auch in diesem Fall der erste Ausdruck in Gl.(41a) den Haupteffekt, während das Spektrum der weiteren Relaxationseffekte möglicherweise unter der Nachweisgrenze liegt.

VIII. ANWENDUNG DER RELAXATIONSGLEICHUNG FÜR τ_1 AUF DIE MESSERGEBNISSE

VIII.1. Ermittlung der Werte für k^+ und k^-

Wenn k^- , $\bar{n}$, $\bar{C}$ und $\bar{A}_1$ unabhängig von der Totalkonzentration c_0 sind, so ergibt nach Gl.(VII.55) die Auftragung $1/\tau_1$ vs. c_0 eine Gerade mit der Steigung $k^+/n = k^-/n \cdot \text{c.m.c.}$ und dem Achsenabschnitt $k^- (1/\bar{C}^2 - 1/n)$.

Dieser hat keine physikalische Bedeutung, da der Effekt bei $c_0 < \text{c.m.c.}$ nicht auftritt.

Die Auftragung der gemessenen Werte (Abb.17) läßt demgegenüber eine konkave Krümmung erkennen, d.h. $\bar{n}$, k^- , $\bar{C}$ und $\bar{A}_1$ sind einzeln oder zusammen abhängig von c_0 .

Für die Bestimmung von k^- muß die mittlere Aggregationszahl $\bar{n}$ bekannt sein.

Für das LPJ liegen keine diesbezüglichen Literaturangaben vor. Da aber die n -Werte verschiedener Tenside mit gleicher Alkylkette innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungsverfahren übereinstimmen (43), wurde analog zu anderen C_{12} -Tensiden der Wert 64 angenommen (44).

Dieser Wert ist in der Nähe der c.m.c. weitgehend unabhängig von c_0 .

Es soll daher angenommen werden

$$\bar{n} \approx \bar{n}(c_0) \text{ für } (c_0 - \text{c.m.c.})/\text{c.m.c.} \leq 1 \quad (1)$$

Weiter soll gelten

$$\bar{A}_1 \approx \text{c.m.c. für } c_0 > \text{c.m.c.} \quad (2)$$

Gl.(VII.55) lautet dann:

$$1/\tau_1 = k_{(c_0)}^- / \sigma_{(c_0)}^2 \left[1 + (\sigma_{(c_0)}^2 / \bar{n}) \cdot \frac{c_0 - \text{cmc}}{\text{cmc}} \right] \quad (3)$$

Der Wert $k_{(\text{cmc})}^- / \sigma_{(\text{cmc})}^2$ läßt sich durch graphische Extrapolation von τ_1 auf $c_0 = \text{cmc}$ ermitteln:

$$1 / \tau_{1(\text{cmc})} = k_{(\text{cmc})}^- / \sigma_{(\text{cmc})}^2 \quad (4)$$

Der Zahlenwert der Verteilungsbreite σ läßt sich graphisch-rechnerisch ermitteln:

Aus den Gleichungen (3) und (4) ergibt sich der Ausdruck

$$\left[\frac{1/\tau_1}{1/\tau_{1(\text{cmc})}} - 1 \right] \approx \frac{\sigma_{(c_0)}^2}{\bar{n}} \cdot \frac{c_0 - \text{cmc}}{\text{cmc}} \quad (5)$$

wenn $\sigma_{(c_0)} \approx \sigma_{(\text{c.m.c.})}$ ist.

Letzteres kann näherungsweise im Konzentrationsbereich von $(c_0 - \text{cmc})/\text{cmc} = 0$ bis $(c_0 - \text{cmc})/\text{cmc} = 0.3$, d.h. in der Nähe der cmc, angenommen werden.

Wenn demnach die Funktion

$$\frac{1/\tau_1}{1/\tau_{1(\text{cmc})}} - 1 = f \frac{c_0 - \text{cmc}}{\text{cmc}}$$

durch eine Gerade mit den Abszissenwerten 0 und 0.3 angenähert wird, so ergibt sich beim Wert $(c_0 - \text{cmc})/\text{cmc} = 1$ ein Ordinatenabschnitt mit dem Wert $\sigma_{(\text{cmc})}^2/\bar{n}$.

Der Quotient $\sigma^2/\bar{n}$ scheint mit steigender Temperatur abzunehmen (vgl. Tab. VII und Seite 89).

Tabelle VII: Angenommener Fehler für $\sigma^2/\bar{n}$: $\pm 20\%$

t °C	$\sigma^2_{(\text{cmc})}/\bar{n}$	σ (n=64)
5	6.6 $\pm$ 1,3	20.6 $\pm$ 2
15	6.0 $\pm$ 1,2	19.6 $\pm$ 2
25	5.15 $\pm$ 1	18.2 $\pm$ 2

Mit $\bar{n} = 64$ ergeben sich im Temperaturbereich zwischen 5° und 25° σ -Werte zwischen 18.2 ± 2 und 21.6 ± 2 innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 20\%$ des Wertes $\sigma^2/\bar{n}$.

Durch Einsetzen dieser Werte in Gl.(4) erhält man die Geschwindigkeitskonstante $k^-_{(\text{cmc})}$.

Aus der Beziehung $k^-/\text{cmc} = k^+$ läßt sich k^+ ermitteln.

Die gefundenen Zahlenwerte von k^+ und k^- sind in Tabelle VIII für drei Temperaturen wiedergegeben.

Tabelle VIII:

t °C	$k^- \text{ s}^{-1}$	$k^+ \text{ 1/Mol s}$
5	5.94 10^6	1.21 10^9
15	1.15 10^7	2.30 10^9
25	2.25 10^7	4.29 10^9

VIII.2. Diskussion der Geschwindigkeitskonstanten

Nach DEBEYE (45) läßt sich die Geschwindigkeitskonstante für eine diffusionskontrollierte Reaktion als Funktion verschiedener Parameter berechnen.

$$k_1 = 4 \pi \cdot N_L r_{ij} (D_i + D_j) \frac{\varphi}{\exp(\varphi) - 1} \quad (6)$$

$$\varphi = \frac{z_i \cdot z_j \cdot e_0^2}{\epsilon \cdot r_{ij} \cdot kT}$$

Symbole:

N_L : Loschmidt-Zahl

r_{ij} : Begegnungsabstand bei der Reaktion

D_i, D_j : Diffusionskoeffizienten

z_i / z_j : Wertigkeiten der reagierenden Ionen

e_0 : Elementarladung

ϵ : Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

Wenn man Diffusionskoeffizienten und Abstandsparameter für Monomere und Mizellen einsetzt, erhält man aus Gl.(6) für k_1 einen Wert in der Größenordnung von einigen 10^9 l/Mol·sec bei 25°C.

Ein Vergleich mit dem experimentellen Wert von k^+ zeigt, daß die Anlagerung eines Monomeren an die Mizelle diffusionskontrolliert verläuft.

Dieses Ergebnis ist sinnvoll, da bei der Anlagerung keine größeren Aktivierungsschritte zu erwarten sind.

Alle bisherigen Modelle hatten einen um Größenordnungen zu niedrigen Wert für k^+ ergeben, weil k^+ und nicht $k^+/\bar{n}$ als Steigung der Funktion $1/\tau_1 = f(c_0)$ angesehen wurde.

Wenn der Monomereineinbau diffusionskontrolliert verläuft, läßt sich k^- als Funktion verschiedener Parameter ausdrücken (46):

$$k^- = n \cdot \frac{D}{l^2} \exp. (-\epsilon/R \cdot T) \quad (10)$$

- l: Konstante mit der Dimension (Längeneinheit)
D: Diffusionskoeffizient
 ϵ : Wechselwirkungsenergie aus elektrostatischem und hydrophobem Anteil.

Für ϵ gilt: $\epsilon = \Delta H - T \Delta S$

Daraus folgt aus Gl.(10)

$$k^- = n \cdot \frac{D}{l^2} \exp. \left[\frac{\Delta S}{R} \right] \exp. \left[\frac{-\Delta H}{R \cdot T} \right] \quad (11)$$

k^- selbst ist nur bei bekanntem n berechenbar, andererseits kann man $k^-/\bar{n}$ direkt aus den experimentellen Meßwerten ohne Kenntnis von $\bar{n}$ erhalten, indem man die Differenz $1/\tau_{(2 \text{ cmc})} - 1/\tau_{(\text{cmc})}$ bildet, wobei die Kurve $1/\tau_1 = f(c_0)$ durch eine Gerade angenähert wird.

Aus der Temperaturabhängigkeit von k^-/n ergibt sich nach 8.11 mit Hilfe der ARRHENIUS-Auftragung direkt der Wert der Reaktionsenthalpie $\Delta H_{(k^-/n)}$ für den Einbau eines Monomeren in die Mizelle (47), welcher die Abhängigkeit $n = f(T)$ enthält. Der so ermittelte Wert $\Delta H_{(k^-/\bar{n})}$ für den Monomereineinbau beträgt -9,8 kcal.

Daraus folgt, daß die Abspaltung eines Monomeren aus der Mizelle ein endothermer Prozeß ist.

Für den exothermen Verlauf des Monomereneinbaues sind hauptsächlich zwei Faktoren maßgebend, nämlich

1. die hydrophobe Wechselwirkungsenergie,
2. die exotherme Zusammenlagerung gleichgeladener Ionen im Lösungsmittel Wasser (48).

Der gefundene Wert der Einbauenthalpie erscheint zu hoch, verglichen mit entsprechenden Werten aus kalorimetrischen Messungen (49), die in der Gegend von 0 liegen.

Dieser scheinbare Widerspruch wird aber erklärlich, wenn man bedenkt, daß sich der aus den kinetischen Daten ermittelte ΔH -Wert auf den Einbau eines Monomeren in die komplette Mizelle bezieht, während sich bei den kalorimetrischen Werten ein über alle Aggregate integrierter Mittelwert ergibt.

Es ist bekannt, daß der Wert der Enthalpie für den Monomereneinbau bei kleinen Aggregaten mit positiven Werten beginnt, die mit wachsender Aggregationszahl kleiner und dann schließlich negativ werden (50), was zu einem Gesamtwert von 0 führen kann.

VIII.3. Sonderstellung des LPJ, τ_1 betreffend

VIII.3.1. Einfluß der ct-Komplexbildung

In einer Arbeit von H. HOFFMANN et.al.(52) wurde gezeigt, daß bei Abwesenheit besonderer Wechselwirkungen zwischen Tensid und Gegenion die σ -Werte nicht von der ionogenen Gruppe und dem Gegenion, sondern nur von der Kettenlänge des Alkylrestes abhängen.

Im Gegensatz dazu sind die gefundenen σ -Werte beim LPJ wesentlich höher als bei anderen C_{12} -Halogeniden.

Hierin läßt sich ein Zusammenhang zwischen σ und der ct-Komplexbildung erkennen:

Das Jodid nämlich bildet einen stabilen ct-Komplex mit dem Pyridiniumion, während dieses bei den übrigen Halogeniden nicht der Fall ist.

Wegen der spezifischen Adsorption der Jodidionen an der Mizellenoberfläche (vgl. S.58) ist dort die Ladungsdichte erniedrigt, was offenbar zu einer größeren Verteilungsbreite führt.

Eine plausible Erklärung hierfür geben H. HOFFMANN et.al. (53), nämlich, daß möglicherweise mit abnehmender Ladung die Stabilitätskonstanten kleinerer Aggregate größer werden und deswegen die Verteilungsbreite zunimmt.

Der σ -Wert beeinflußt die Relaxationszeit τ_1 . Alle Faktoren, welche die ct-Komplexbildung und damit σ beeinflussen, sollten sich nach Maßgabe der Gleichung (VII.55) auf die Relaxationszeit auswirken. Damit läßt sich die Sonderstellung des LPJ in kinetischer Hinsicht erklären:

VIII.3.2. Temperaturabhängigkeit von σ^2/n :

Die ct-Komplexbildung verläuft exotherm. Temperatur wirkt also der ct-Komplexbildung entgegen, wodurch sich die Ladung der LPJ-Mizellen vergrößert und gemäß der getroffenen Annahme σ verringert.

Bei den meisten der untersuchten Tenside nimmt in einer Auftragung

$$\tau_{1(cmc)} / \tau_1^{-1} = f \left(\frac{c_0 - c_{cmc}}{c_{cmc}} \right)$$

die Steigung, die den Wert σ^2/n ergibt, mit der Temperatur zu.

Eine Ausnahme ist wieder das LPJ:

Die Steigung verringert sich mit ansteigender Temperatur.

Dieses Verhalten kann als Ergebnis zweier gegenläufiger Komponenten gedeutet werden:

1. Zunahme von σ mit der Temperatur wie bei den Tensiden ohne ct-Komplexbildung;
2. überkompensierende Abnahme von σ aufgrund der Temperaturabhängigkeit des ct-Komplexbildungsgleichgewichts.

VIII.3.3. Abhängigkeit der τ_1 -Werte von der Jodidkonzentration

- a) Die schnelle Relaxationszeit wird mit wachsender Ionenstärke schneller.

Bei den Messungen mit Zusatz von Jodid zu LPJ ergab sich, daß $1/\tau_{(cmc)} \approx k^-/\sigma^2$ mit der Jodidkonzentration zunächst stark abnimmt und sich bei höheren Jodidkonzentrationen schließlich einem konstanten Wert nähert (vgl. Abb.20, Tab.V).

Dieser Befund scheint im Gegensatz zu anderen Messungen zu stehen, denenzufolge k^-/σ^2 nur wenig von Fremdelektrolyt beeinflußt wird.

Während bei Tensiden ohne ct-Komplexbildung lediglich ein gewisser Ionenstärkeeffekt vorliegt, bewirkt der Jodidzusatz zu LPJ eine vermehrte ct-Komplexbildung. Die Ladung der Mizellen nimmt dadurch ab, σ vergrößert sich und $1/\tau_{(cmc)} \approx k^-/\sigma^2$ wird entsprechend stärker verringert als bei den übrigen Tensiden.

Damit in Einklang sind die Messungen von MUKERJEE et.al.

(vgl. S. 57)(54), denenzufolge der scheinbare mittlere Extinktionskoeffizient ϵ_m der LPJ-Mizellen mit der Jodidkonzentration zunimmt und sich bei höheren Jodidkonzentrationen einem konstanten Wert nähert.

Da ϵ_m ein unmittelbares Maß für die ct-Komplexbildung ist, entspricht dieser Wert wahrscheinlich einer vollständigen Besetzung der Mizellenoberfläche mit Jodid. Nach dem Erreichen der Sättigung ist keine weitere Ladungskompensation möglich, so daß sich σ und folglich $1/\tau_{(cmc)}$ einem konstanten Wert nähert.

- b) Wie in Abb. 20 gut zu erkennen, nimmt die Steigung $(k^-/\bar{n}) \cdot cmc$ der Auftragung $1/\tau = f(c_0)$ in der Nähe der cmc beträchtlich mit der Jodidkonzentration ab.

Sicher werden die Geschwindigkeitskonstanten durch Jodidzusatz beeinflußt.

Damit alleine läßt sich eine derart starke Abnahme des Quotienten $k^-/\bar{n}$ nicht befriedigend erklären.

Es ist vielmehr anzunehmen, daß die mittlere Aggregationszahl $\bar{n}$ mit der Jodidkonzentration zunimmt.

Damit in Einklang sind Befunde aus Streulichtmessungen (55), denenzufolge die Mizellengröße mit der Ionenstärke zunimmt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß mit Hilfe des von G. ANIANSSON entwickelten Modells sämtliche Meßergebnisse über τ_1 widerspruchsfrei gedeutet werden konnten.

IX. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird der Bau eines Stoßrohres mit optischer Detektion beschrieben.

Die Apparatur ermöglicht kinetische Messungen, welche der Leitfähigkeitsdetektion nicht zugänglich sind, wie z.B. von Reaktionen zwischen ungeladenen Molekülen und Ionenreaktionen bei weitgehendster Variation der Ionenstärke.

Die Auflösungsgrenze liegt bei 0.05% und bei Relaxationszeiten bis hinunter zu $1/\mu\text{sec}$.

Die Messungen wurden vorwiegend am System Laurylpyridiniumjodid durchgeführt.

Es ergaben sich zwei Relaxationseffekte, die der Umverteilung und der schrittweisen Auflösung von Mizellen zugeordnet werden konnten.

Die Meßergebnisse konnten uneingeschränkt anhand eines quantitativen kinetischen Modells über die schrittweise Assoziation von Tensidmolekülen interpretiert werden.

Literaturverzeichnis

- 1) M.Eigen, L.De Maeyer, in: Technique of Organic Chemistry, Bd. VIII/b, S.895, Ed.A.Weissberger Interscience New York 1963
- (2a) F.Dickert, P.Fischer, H.Hoffmann, G.Platz, J.C.S.Chem.Comm., 106 (1972)
- 2b) G.Platz, Priv.Mitt.
- 3) C.Brigleb, Elektronen - Donator - Acceptor - Komplexe, Springer Verlag Berlin Göttingen Heidelberg 1961
- 4) E.F.Caldin, D.O'Donnell, D.Smith and J.E.Crooks, Chemical Communications, 1971, 1358
- 5) G.C.Kresheck, E.Hamori, G.Davenport, H.A.Scheraga, J. of the Am.Chem.Soc., 88:2/ 1966, 246
- 6) A.Jost, Ber. Bunsenges. Bd.70 Nr. 9/10, 1966, 1057
- 7) B.K.Kedrinskiy, Doklady Akademii Nauk SSSR 1969, Tom 187, Nr.1
- 8) G.Platz, Diplomarbeit, Erlangen 1968
- 9) R.Winkler, Dissertation, Wien 1969
- 10) C.R.Rabl, Relaxationsmeßtechnik, in: Dechema-Monographie, Bd 71, Technische Biochemie, Frankfurt 1973
- 11) Laser Associates G.m.b.H., priv.Mitt.
- 12) J.Sturm, priv.Mitt.
- 13a), 14a) R.Bauer, O.Bösl, H.Hoffmann und W.Ulbricht, Ber.Bunsenges.physik.Chemie 78, 1271 (1974)
- 13b), 14b) J.Lang, C.Tondre, R.Zana, R.Bauer, H.Hoffmann und W.Ulbricht, J.Phys.Chem. 79, 276 (1975)
- 15) O.Bösl, Staatsexamensarbeit, Erlangen 1974

- 16) P.Mukerjee, A.Ray, J.Phys.Chem 70/7, 2150 (1966)
- 17) siehe Lit. 15)
- 18) siehe Lit. 16)
- 19) E.J.Fendler, H.J.Fendler, Advan. Phys. Org.Chem.,
8, 271 (1970)
- 20) H.S.Frank, M.W.Evans, J.Chem.Phys., 13 (1945) 507
- 21a) E.M.Kosower, J.Amer.Chem.Soc. 77, 3883 (1955)
- 21b) m E.M.Kosower, J.Amer.Chem.Soc. 78, 3493 (1956)
- 21c) E.M.Kosower, J.Amer.Chem.Soc. 80, 3253 (1958)
- 21d) P.Mukerjee, A.Ray, J.Phys.Chem. 70, 2144 (1966)
- 21e) P.Mukerjee, A.Ray, J.Phys.Chem. 70, 2138 (1966)
- 23) siehe Lit. 16)
- 24a) R.S.Mulliken, J.Am.Chem.Soc., 74, 811 (1952)
J.Phys.Chem., 56, 801 (1952)
- 24b) siehe Lit. 3)
- 26) E.Graber, J.Lang, R.Zana, Kolloid-Z. und Z.Polymere
Bd.238, Heft 1-2, 470 (1970)
- 27) siehe Lit. 20)
- 28a) siehe Lit. 26)
- 28b) T.Yasunaga, H.Oguri, M.Miura, J.Coll.Interface Sci.,
23, 352 (1967);
S.Fujii, M.Miura, ibid., 30, 399 (1969)
- 28c) P.J.Sams, E.Wyn-Jones, J.Rassing, J.Chem.Soc.,
Far.Trans.II, 69, 180 (1973)
- 29a) R.Zana, J.Lang, Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris)
266, 896 et 1347 (1968)
- 29b) N.Muller, J.Phys.Chem., 76, No.21, 3017 (1972)

- 30a) P.J.Minjlieff, R.Ditmarsch, *Nature*, 208, 889 (1965)
- 30b) G.Kresheck, E.Hamori, G.Davenport, H.Scheraga, *J.Amer.Chem.Soc.*, 88, 246 (1966)
- 30c) K.Takeda, N.Tatsunaga, *J.Coll.Interface Sci.*, 40, 127 (1972)
- 30d) T.Janjic, H.Hoffmann, *Z.Phys.Chem.*, 86, 322 (1973)
- 30e) U.Herrmann, M.Kahlweit, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*, 77, 1119 (1973)
- 30f) B.Bennion, L.Tong, L.Holmes, E.Eyring, *J.Phys.Chem.*, 73, 3288 (1969)
- 31) siehe Lit. 5)
- 32) siehe Lit. 30d)
- 33) siehe Lit. 29b)
- 34) R.Folger, H.Hoffmann, W.Ulbricht, *Ber.Bunsenges.physik.Chemie* 78, 986 (1974)
- 35) G.Platz, H.Hoffmann, *Ber.Bunsenges.*, 76, 6 (1972)
- 36) T.Nakagawa, *Colloid and Polymer Sci.*, 252, 56-64 (1974)
- 37a) E.A.G.Aniansson und S.N.Wall, *J.Phys.Chem.* 78, 1024 (1974)
- 37b) E.A.G.Aniansson, S.N.Wall, *J.Phys.Chem.* 79, 857 (1975)
- 38) H.H.Grünhagen, *Dissertation, Braunschweig* 1974
- 39) siehe Lit. 38)
- 40a) C.A.Hoeve, G.C.Benson, *J.Phys.Chem.*, 61, 1149 (1957)
- 40b) D.C.Poland, H.A.Scheraga, *J.Phys.Chem.*, 69, 2431 (1965)

- 40c) D.C.Poland, H.A.Scheraga, J.Colloid Interface Sci.
21, 273 (1966)
- 41) siehe Lit.37)
- 42) H.Hoffmann, R.Nagel, G.Platz, W.Ulbricht,
Colloid and Polymer Sci., im Druck
- 43) K.Shinoda, T.Nagakawa, B.Tamamushi, T.Isemura,
Colloidal Surfactants, Edited by E.M.Loeb, l,
Academic Press New York and London (1963)
- 44a) K.J.Mysels, L.H.Princen, J.Phys.Chem., 63,
1696 (1959)
- 44b) D.Stigter, K.J.Mysels, J.Phys.Chem. 59,
59, 45 (1955)
- 44c) D.Stigter, R.J.Williams, K.J.Mysels, J.Phys.Chem
59, 330 (1955)
- 45) P.Debye, Trans.Electrochem.Soc. 82, 265 (1942)
- 46) E.A.G.Aniansson, M.Almgren, S.N.Wall, H.Hoffmann,
J.Kielmann, W.Ulbricht, R.Zana, C.Tondre und
J.Lang, J.Phys.Chem. 80, 905, (1976)
- 47) siehe Lit. 46)
- 48) R.M.Fuoss, J.Amer.Chem.Soc. 80, 5059 (1958)
- 49a) E.D.Goddard, C.A.J.Hoeve, G.C.Benson,
J.Phys.Chem., 61, 593 (1957)
- 49b) B.D.Flockhart, A.R.Ubbelohde, J.Colloid Sci.
8, 428 (1953)
- 49c) H.B.Kleves, J.Phys.a.Colloid Chem. 52, 130 (1948)
- 49d) J.Powney, C.C.Addison, Trans Faraday Soc. 33
1243 (1937)
- 49e) P.White, G.C.Benson, Trans Faraday Soc. 55,
1025 (1959)
- 50) siehe Lit. 46)

- 52) siehe Lit. 42)
- 53) siehe Lit. 42)
- 54) P.Mukerjee, A.Ray, J.Phys.Chem., 70, 7, 2150
(1966)
- 55) J.N.Phillips, K.J.Mysels, J.Phys.Chem. 59,
325 (1955)
- 56a) I.Reich, J.Phys.Chem., 60:3, 257 (1956)
- 56b) W.C.Preston, J.Phys.Chem., 52, 84 (1948)

L E B E N S L A U F

Am 7. Januar 1945 wurde ich, Rudolf Bauer, in Sünching/Opf. geboren.

Meine Eltern waren der Diplomingenieur Rudolf Bauer und seine Ehefrau Berta, geb. Meisinger (+).

Vom 1951 bis 1955 besuchte ich die Volksschule in Forchheim/Ofr. und anschließend die Oberrealschule in Forchheim, wo ich 1964 die Reifeprüfung ablegte.

Im gleichen Jahr trat ich meine zweijährige Wehrdienstzeit an.

1966 begann ich an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg mit dem Studium der Chemie und Biologie für das Höhere Lehramt.

Meine Zulassungsarbeit fertigte ich am Institut für Physikalische Chemie unter der Leitung von Professor Dr. Jaenicke an.

Im Frühjahr 1971 legte ich die erste wissenschaftliche Staatsprüfung ab und begann danach mit der Promotionsarbeit.

Nach Abschluß des experimentellen Teils begann ich mit dem Vorbereitungsdienst für das Höhere Lehramt an Gymnasien.

Im Dezember 1975 legte ich die pädagogische Staatsprüfung ab und wurde danach als Studienrat z.A. in den Dienst des Freistaates Bayern übernommen.

